DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Dreizehnter Jahrgang | 10. April 1925 | Heft 15

Vergangenheit und Gegenwart der Stereochemie[1]).

Von P. WALDEN, Rostock.

Hochansehnliche Versammlung!

Meine Damen und Herren!

Die Nederlandsche Chemische Vereenigung hat bei ihrer heutigen feierlichen Tagung mir die Schilderung des Entwicklungsganges der Stereochemie anvertraut. Allem zuvor erfülle ich nun eine Pflicht oder, ich darf wohl sagen, ich komme einem Herzensbedürfnis nach, wenn ich für die mir erwiesene Ehre auch an dieser Stelle einen tiefen Dank ausspreche. Wenngleich in der Stereochemie selbst die Raum- und Zeitfaktoren eine entscheidende Rolle spielen, so durften für mich, im Hinblick auf den Gegenstand der heutigen Feier räumliche und zeitliche Faktoren keine Bedeutung haben —, ich bin freudig Ihrem Rufe gefolgt. Schon vor mehr als drei Jahrzehnten haben fern von hier eigene bescheidene Untersuchungen mich zum Mitarbeiter der Raumchemie gemacht. Persönliche Beziehungen zu einem der Begründer der Raumchemie, Ihrem genialen Landsmann J. H. VAN'T HOFF, haben mein Interesse für den Gegenstand vertieft und meine Bewunderung für die Person dauernd gefestigt. Ein Zufall hat es gewollt, daß schon im Herbst 1899, anläßlich der von der wissenschaftlichen Welt begangenen Feier des 25jährigen Bestehens der Stereochemie, ich ihre Entwicklungsgeschichte schildern durfte[2]). Und so bot denn die heutige Feier für mich sowohl psychologisch-menschlich, als auch wissenschaftlich einen besonderen Reiz dar, um die Gesamtschicksale dieser Theorie vor Ihnen zu entwerfen.

Diese Schilderung muß zeitlich kurz bemessen sein, sie soll dabei aber den gewaltigen Umfang der heutigen Stereochemie berücksichtigen. Diese umgekehrte Relation zwischen Vortragszeit und Tatsachenfülle bringt innere Hemmungen hervor, die den Redner vor das Problem stellen, das Meiste und Beste, was er weiß und sagen möchte, zu verschweigen! Nicht der Belehrung oder Bekehrung, sondern der Ehrung dient die heutige Versammlung.

Ich bitte daher von vornherein um Nachsicht, wenn vieles Wichtige nicht berührt oder zu kurz berührt werden wird, wenn ich es wage, Sie im Fluge nicht *durch*, sondern *über* das ganze Gebiet der Forschung hinweg zu führen. Insbesondere muß ich solches bedauern im Angesicht der hervorragenden Vertreter stereochemischer Forschung, die hier anwesend sind. Doch nicht nur im Kriege, sondern auch beim Vortrage gilt der Rat: „De l'audace, encore de l'audace, plus d'audace." Und schon Vater HOMER sagte, daß „dem Kühnen gelinget jedes Beginnen am besten."

Unsere Einstellung zu den Errungenschaften des menschlichen Geistes nimmt je nach dem Standorte eine verschiedene Gestalt und Tiefe an. Wenn wir sie als *Zeit*genossen oder Mitwirkende oder Mitstreitende betrachten, mag der Überreichtum und das schnelle Tempo des geistigen Fortschrittes der letzten Jahrzehnte des vorigen Jahrhunderts und der ersten Jahrzehnte des zwanzigsten Jahrhunderts unsere Urteilskraft zersplittern, und die eigene Mitarbeit an den neuen Problemen wird das Urteil mehr oder weniger subjektiv färben.

Es geht uns da wie einem Reisenden, der im D-Zuge ein neues Gebiet durcheilt, unter der Fülle immer neuer großartiger Scenerien keinen Eindruck nachhaltig auf sich wirken lassen kann, und schließlich eine Abstumpfung zeigt, indem auch das Großartigste als selbstverständlich hingenommen wird. Ein „Nil admirari" ist das Resultat! Und wir wünschen fast, wie es in jenem amerikanischen Utopieroman geschieht, einen zauberischen „Zeitscheck" zu erwerben, um lange nachher, durch partielle Abhebungen dieses phantastischen Zeitschecks, jeden einzelnen Reisetag in Muße und nach Belieben voll zu genießen.

Einen solchen „Zeitscheck" stellt in gewissem Sinne die gegenwärtige wissenschaftliche Gedenkfeier dar. Sie verfolgt zweierlei Zwecke: *erstens* soll sie das Andenken an geniale *Menschen* wiederbeleben, und indem sie deren Lebensbild vor uns wiedererstehen läßt, erhebt sie uns über die Zerrissenheit des Alltags, erfüllt unser Gemüt mit Dankbarkeit und Verehrung für diese Führer im Reiche des Geistes und wirkt auf uns in gewissem Sinne erzieherisch. *Zweitens* soll sie den von diesen Männern geschaffenen neuen wissenschaftlichen *Ideen* gewidmet sein, indem sie deren Entstehung, deren Auswirkung auf die chemische Forschung und deren Weiterentwicklung bis auf die Gegenwart herab schildert, also die Biologie nicht eines sterbenden, sondern eines noch in der *Fortentwicklung begriffenen wissenschaftlichen Organismus* behandelt.

A. Zur Vorgeschichte. Pasteur.

Das *Erscheinen dieses Organismus* vor 50 Jahren war ein außerordentliches *Ereignis* in der chemischen Erkenntnistheorie, das auch durch die

[1]) Der Vortrag wurde am 25. Sept. 1924 in der Aula der Amsterdamer Universität gehalten und ist im Chem. Weekblad vom 24. Jan. 1925 abgedruckt. Die nachstehende Wiedergabe ist durch Literaturhinweise bis zum Jahresschluß ergänzt worden.

[2]) Vgl. Naturwissenschaftliche Rundschau 15, Nr. 12 bis 16. 1900; s. a. E. COHEN, J. H. VAN'T HOFF, S. 385 f.

Begleitumstände ein besonderes Interesse verdient. Da ist es zuerst das Phänomen der Duplizität, welches wir hervorheben wollen: zwei junge Gelehrte, beide noch bescheidene Adepten der chemischen Kunst, arbeiten zu gleicher Zeit in ein und demselben Laboratorium von Maître WURTZ in Paris; ohne gegenseitigen geistigen Kontakt stellen sich beide das *Problem* von der optischen Aktivität organischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Konstitution und unabhängig voneinander, von verschiedenen Prämissen ausgehend, finden beide die *Lösung* dieses Problems. Der 22jähr. J. H. VAN'T HOFF nimmt als point de départ für seinen wissenschaftlichen Start die Lehre KEKULÉS und die Arbeiten von WISLICENUS und publiziert seine Untersuchung am 5. September 1874 in Utrecht, der 27jähr. J. A. LE BEL geht auf die klassischen Arbeiten PASTEURS zurück und veröffentlicht seine Ideen am 5. November 1874 in Paris. Beide nennen und ehren wir als Begründer eines neuen großen Gebiets der modernen Chemie, d. h. der *Stereochemie*.

Zwischen VAN'T HOFF und LE BEL bestand also eine Art *geistiger Symbiose*, ohne daß sie davon eine Ahnung hatten. Diese Art *Edelsymbiose* bestand auch nachher.

Schon *Goethe* als wissenschaftlicher Entdecker sagte: „Und doch ziehen manchmal gewisse Gesinnungen und Gedanken in der Luft umher, so daß mehrere sie erfassen können ... Oder, um weniger mystisch zu reden: gewisse Vorstellungen werden reif durch eine Zeitreihe." Bekannter und oft zitiert sind die Worte KEKULÉS: *„Gewisse Ideen liegen zu gewissen Zeiten in der Luft; wenn der eine sie nicht ausspricht, tut es kurz nachher ein anderer."* Doch scheint es uns, *daß es nicht allein darauf ankommt, daß man diese Ideen ausspricht — das hatten* vor VAN'T HOFF und LE BEL schon viele Forscher und chemische Philosophen getan: WOLLASTON (1808), BERZELIUS (1831), DUMAS, GAUDIN (1833), LAURENT (1837), GERHARDT (1854), PASTEUR (1860), LEOP. GMELIN (1848), BUTLEROW (1862), KEKULÉ (1867), BLOMSTRAND, J. WISLICENUS, PATERNÒ, ROSENSTIEHL (1869) — *wesentlicher ist es, wie man sie ausspricht und durch die Tatsachen belegt und was man aus diesen Ideen macht.*

Wir wollen an ein Wort des *großen Galilei* erinnern, der da sagte: „Das Buch der Natur liegt aufgeschlagen vor uns, aber es ist in anderen Lettern geschrieben als unser Alphabet; seine Buchstaben heißen Dreiecke, Vierecke, Kreise, Kugeln."

Das Verdienst VAN'T HOFF-LE BELS beruht nun darin, die fundamentale Bedeutung dieser anderen Lettern zur Interpretation chemischer Vorgänge und Zustände erfaßt und erstmalig systematisch zu einer Lehre ausgebaut zu haben. Nicht der Zufall — ce grand promoteur des nouveautés physiques, wie BIOT sagte — nicht der Zufall war es, der zu der Schaffung der Stereochemie führte.

Man hat ironisch die Weltgeschichte den Weltunsinn genannt und man kann auch heute beobachten, daß die hohe Politik der Völker nicht allzu oft durch Kontinuität und logische Folgerichtigkeit ausgezeichnet ist. Anders in der Wissenschaftsgeschichte und in der Entwicklung des exakten Wissens: das Kontinuierliche und Logische sind hier maßgebend. Hat doch TYNDALL die Wissenschaft als den organisierten, gesunden Menschenverstand bezeichnet. Wie vollzog sich nun diese Organisation nach den einzelnen Etappen?

DALTON hatte die Atome als punktförmige letzte stoffliche Einheiten der Elemente vor etwa 120 Jahren in die Wissenschaft eingeführt. Er stattete sie mit *Gewicht* (Masse) aus, und BERZELIUS lehrte die experimentelle Bestimmung dieser (relativen) Atomgewichte. Die Chemiker leiteten dann auf Grund der Analysenergebnisse die empirischen Formeln der chemischen Verbindungen ab. Diese Formeln entwickelten sich allmählich zu Konstitutionsbildern, indem man die punktförmigen Atome der Molekeln in der Ebene einander koordinierte. Da kam die *kinetische Gastheorie* und lehrte die *Durchmesser*, also die räumliche Ausdehnung, der Atome und Molekeln zu bestimmen. Gleichzeitig führte die chemische Forschung zu Ergebnissen, die durch die damalige Flächendarstellung der chemischen Molekeln nicht mehr erklärt werden konnten, die Zahl der wirklich isolierten Isomeren überstieg die Zahl der von der Theorie zugelassenen! Und unter diesen Isomeren waren auch solche, die den *polarisierten Lichtstrahl* beeinflußten.

Gleichwie in einem Drama die Ereignisse von Akt zu Akt sich steigern, allmählich den Höhepunkt der Verwickelung erreichen und schließlich eine Lösung des Knotens fordern und herbeiführen, so war es auch hier. Die chemischen und physikalischen Tatsachen forderten eine fundamentale Änderung der chemischen Mentalität, sie wiesen immer dringender auf die Mithereinbeziehung *dreidimensionaler* Vorstellungen anstelle der bisherigen zweidimensionalen hin. J. H. VAN'T HOFF und LE BEL vollzogen diese Revolution und damit eine *Evolution* der chemischen Denkweise, indem sie die Atome und Molekeln in deren Aufbau als Funktionen der *räumlichen Ausdehnung* und räumlichen Anordnung aufzufassen lehrten. *Zweierlei Probleme* gab es hierbei zu lösen. Erstens: welche *Gestalt* ist den räumlichen Atomen, etwa dem C-Atom selbst, beizulegen? Zweitens: welche *physikalischen und chemischen Eigenschaften* kann man mit dieser Gestalt des C-Atoms in einen kausalen Zusammenhang bringen?

Heute ist es auch dem Laien bekannt, daß J. H. VAN'T HOFF in dem sogen. regulären Tetraeder diese Raumgestalt des Kohlenstoffatoms, und in dem asymmetrischen, d. h. mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen gebundenen C-Atom die Ursache für die optische Aktivität der Kohlenstoffverbindungen erblickte.

Eine wissenschaftliche Theorie ist zugleich ein Kunstwerk. Als wissenschaftliche Theorie muß sie zweckmäßig sein, Bekanntes erklären und Neues vorhersagen können. Als Kunstwerk soll sie ein-

fach und anschaulich, schwungvoll und phantasiereich sein und doch nicht unnatürlich erscheinen und ihre Darlegung soll eine Empfindung des Gefallens, der inneren Befriedigung auslösen. Man lese die wenige Seiten umfassende Publikation VAN'T HOFFS oder LE BELS vom Jahre 1874 und man wird noch heute die *Einfachheit* und Überzeugungskraft bewundern und einen künstlerischen Genuß bei der Lektüre dieser die Phantasie beflügelnden Arbeiten empfinden! Im Angesicht dieser *Knappheit, Klarheit und Sachlichkeit* beider klassischen Arbeiten denkt man unwillkürlich an die Worte des großen chinesischen Weisen LAOTSE, der da sagte: Die höchste, dem Menschen erreichbare Tugend besteht in der Sachlichkeit.

Unter den Vorläufern der Stereochemie muß L. PASTEUR besonders genannt werden. Was hatte PASTEUR als Grundlage für weitere Forschungen in der Stereochemie hinterlassen?

Experimentell hatte er das Vorhandensein von 4 Isomeren des Weinsäuretypus (d- und l-Weinsäure, d, l-Form oder Traubensäure oder racemische Weinsäure und Meso-Weinsäure, d. h. nicht spaltbare, innerlich kompensierte, optisch inaktive). Die d- bzw. l-Formen hatten in ihrer Krystallstruktur Unterschiede ergeben, d. h. Rechts-, bzw. Linkshemiedrie. Die racemische Form ließ sich durch gewisse Spaltungsmethoden in die beiden aktiven Formen zerlegen, d. h. sie bestand aus je 1 Molekel der d-Säure und l-Säure. Analog den vier isomeren Formen der Weinsäure existieren auch andere Säuren, z. B. die *Apfelsäure*, in einer d-, l-, racemischen und Meso-Form. Ebenso erschien es möglich, daß auch eine optisch aktive Bernsteinsäure herstellbar wäre. Ferner schloß PASTEUR, daß „die Asymmetrie als eine Eigenschaft erscheint, die an sich die chemische Verwandtschaft zu verändern vermag".

Theoretisch kam PASTEUR zu folgenden offengelassenen Fragen: „Sind die Atome der Rechtsweinsäure so gruppiert, daß sie den Windungen einer nach rechts verlaufenden Schraube folgen, oder haben sie ihren Platz an den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder folgen sie bei ihrer Verteilung irgendeiner bestimmten unsymmetrischen Anordnung? Wir sind nicht imstande, auf diese Fragen zu antworten."

Ohne die großen Verdienste PASTEURS zu verkennen, müssen wir doch sagen, daß diese klassischen Untersuchungen seinen chemischen *Zeitgenossen* wenig geboten haben, und daß sie, vom *heutigen* chemischen Standpunkt gesehen, wesentliche Irrtümer und Unklarheiten enthielten. *Der chemische Bau der Molekeln war zu wenig berücksichtigt und die Zahl der vorkommenden Isomeren war willkürlich dem Typus der Weinsäure eingeordnet. Eine Prognose optisch aktiver Stoffe* im amorphen Zustande war unmöglich. Irrtümlich war daher die Behauptung von der Existenz der 4. *nichtspaltbaren Apfelsäure*, irrtümlich war auch die Ansicht, daß von der *optisch* aktiven Apfelsäure auch eine optisch aktive Bernsteinsäure derivieren könnte. Irreführend seine Ansicht, daß „*die künstlichen Körper keine Asymmetrie haben*".

Noch ein Umstand muß hervorgehoben werden: PASTEUR wurde zu seinen klassischen Untersuchungen durch die Entdeckung der hemiedrischen Flächen an den festen, krystallinischen Körpern geführt; bekanntlich fand er, daß die Weinsäurekrystalle mit Rechtshemiedrie in der Lösung eine Rechtsdrehung, diejenigen mit einer Linkshemiedrie dagegen eine Linksdrehung zeigen. Daraus wurde in Verallgemeinerung der Satz abgeleitet, daß alle optisch-aktiven Stoffe in Krystallform solche Hemiedrieflächen besitzen müssen, oder daß *die krystallographische Dissymmetrie und optisches Drehungsvermögen im kausalen Zusammenhang stehen*. Dies dürfte heute nicht ohne Widerspruch hingenommen werden.

Schon WYROUBOFF[1]) (1894) warnte vor dieser Verallgemeinerung des Pasteurschen Satzes, schon 1896 wandte sich P. WALDEN[2]) unter Anführung zahlreicher Fälle gegen die dogmatische Verknüpfung von optischer Drehung im gelösten Zustande und Hemiedrie in Krystallform. POPE und PEACHEY[3]) (1899) fanden im Hydrochlorid des aktiven Tetrahydrochinaldins weitere Belege für die Abwesenheit von Hemiedrie, WYROUBOFF[4]) (1902) wies für die Inosite die holoedrische Krystallform nach, F. M. JAEGER[5]) (1908) zeigte solches am Lupeon (1908) und am Cholestenon (1910). Doch nicht allein für die optisch aktiven *Kohlenstoff*-verbindungen versagte dieser Satz PASTEURS. Auch für die enorm stark drehenden *Metallkomplexsalze* WERNERS konnte solches nachgewiesen werden. So konnte F. M. JAEGER[5]) die Abwesenheit von Hemiedrie an den Salzen des aktiven Triäthylendiamin-*Kobalti*ions konstatieren, und noch unlängst konnte derselbe Forscher[6]) an typischen Salzen des rechts- und linksdrehenden Triäthylendiaminplatiniions $[Pt(en)_3]X_4$ keine Spur von Hemiedrie auffinden, während launenhaft dasselbe Ion in anderen Salzen (Chloriden) deutliche Hemiedrie zeigte. Nach all diesem glaube ich, im Einklange mit den Tatsachen von heute, meine Behauptung[2]) aus dem Jahre 1896 wiederholen zu können: *Die Hemiedrie ist nur eine häufige Begleiterscheinung*

[1]) G. WYROUBOFF, Ann. de chim. et physique (7), 1, 10. 1894.

[2]) P. WALDEN, Ber. d. Dtsch chem. Ges. **29**, 1692. 1896; **30**, 98. 1897, s. dazu H. TRAUBE, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2466; **30**, 288. 1897.

[3]) POPE und PEACHEY, Journ. of the chem. soc. (London) **75**, 1066. 1899.

[4]) G. WYROUBOFF, Bull. de la soc. de chim.-biol. 35, 169. 1902.

[5]) F. M. JAEGER, Zeitschr. f. Kryst. u. Miner. 44, 568. 1908, s. a. N. H. COHEN, Rec. Trav. chim. P.-Bas, **28**, 368. 1909, F. M. JAEGER, Rec. Trav. chim. P.-Bas, **38**, 171. 1919, sowie die vorzügliche Monographie JAEGERS: Lectures on the Principle of Symmetry, Amsterdam 1920.

[6]) F. M. JAEGER, Zeitschr. f. Krystallogr. u. Miner. **58**, 172. 1923.

aber keine notwendige und ständige Äußerung der optischen Aktivität gelöster Substanzen (l. c. 1706).

Fassen wir dies alles zusammen, so können wir nicht bedingungslos denjenigen Forschern beipflichten, die da lehren: „Retournons à Pasteur." Wenn wir diesen Ruf dogmatisch gar auf die *ganze* Stereochemie beziehen wollten, würden wir, so scheint es mir, übereilt auf ein erprobtes gutes Forschungsmittel verzichten, ohne ein besseres an die Stelle setzen zu können.

B. Das Werk von J. H. van't Hoff und J. A. Le Bel.

Auswirkung der Stereochemie des Kohlenstoffatoms auf andere Elemente.

Um in der großen Zahl und Mannigfaltigkeit der mit der Stereochemie verknüpften Probleme uns einigermaßen zurechtzufinden, wollen wir bei unserem heutigen Rückblick und schnellen Überblick auf folgende Fragen- und Arbeitskomplexe die Aufmerksamkeit richten:

I. J. H. VAN'T HOFF-LE BELS Lehre vom Kohlenstofftetraeder; optische und geometrische Isomerie der Kohlenstoffverbindungen; Ergänzung des Begriffs vom asymmetrischen C-Atom durch den Begriff der Molekülasymmetrie;

II. Stereochemie des drei- und fünfwertigen Stickstoffatoms;

III. Stereochemie (optische Isomerie) der anderen Elemente mit *tetraedrischer* Anordnung;

IV. WERNERS *Stereochemie* der Metallkomplexe;

C. Folgewirkungen der stereochemischen Forschungen, Zusammenhänge mit der physikalischen Chemie, Medizin, Biochemie usw.;

D. Schlußbetrachtungen.

I. J. H. van't Hoff-Le Bels Lehre vom Kohlenstofftetraëder. Klassische Stereochemie.

Es ist unzweifelhaft VAN'T HOFFS Verdienst, durch seine stereochemischen Schriften, die in klarer und die *Mentalität der Chemiker* berücksichtigenden Form die Grundprinzipien der neuen Lehre darboten, eine lebhafte Bewegung in der chemischen Welt hervorgerufen zu haben. Dem wissenschaftlichen Interesse folgte alsbald eine experimentelle Prüfung.

Worin bestand diese neue Lehre? Wir wollen die Grundlagen derselben in derjenigen Form in Erinnerung bringen, wie sie von V. MEYER, der die Bezeichnung „Stereochemie" schuf, im Jahre 1888 formuliert wurden. Diese Formulierung dient zugleich als Spiegel der damaligen wissenschaftlichen Auffassung und des Standes der experimentellen Forschung in der Stereochemie. K. VON AUWERS und V. MEYER (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 784. 1888) erblicken das Wesen der raumchemischen Ansichten VAN'T HOFF-LE BELS in folgenden 3 Hypothesen:

I. Satz: Die 4 Affinitäten eines C-Atoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet, in dessen Mittelpunkte das C-Atom gedacht ist. Kohlenstoffverbindungen der Formel $C(abcd)$ müssen daher in zwei isomeren Formen möglich sein, deren Moleküle sich verhalten wie *Gegenstand und Spiegelbild.* Ein Kohlenstoffatom, *das mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, wird ein asymmetrisches genannt. Die Isomerie optisch-aktiver, chemisch gleich konstituierter Substanzen beruht auf Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome.* (Fast gleichzeitig wurde diese 1. Hypothese auch von LE BEL aufgestellt.) Die folgenden Symbole veranschaulichen räumlich die Spiegelbildisomerie.

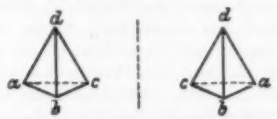


Fig. 1. Optische oder Spiegelbild-Isomerie.

II. Satz: Zwei *durch einfache Bindung* miteinander verkettete Kohlenstoffatome sind um eine Achse, deren Richtung durch die *verbindende Affinitätseinheit* gegeben ist, in beliebiger *Richtung frei drehbar,* und eine Isomerie ist als wirklich bestehend für nur solche Körper des Typus anzusehen, welche durch Rotation um die gemeinsame Achse nicht in dieselbe Form übergeführt werden können.

III. Satz: Die Rotation zweier miteinander verbundener Kohlenstoffatome hört auf, eine freie, auch in entgegengesetzter Richtung mögliche zu sein, sobald an Stelle *der einfachen Bindung eine mehrfache tritt;* bei Körpern des Typus sind daher wohl noch Oszillationen um die (punktiert gezeichnete) Achse, nicht aber mehr freie Rotationen um eine Achse, die in der Richtung der die beiden Kohlenstoffatome verbindenden Geraden liegt, möglich.

V. MEYER und K. VON AUWERS konnten schon 1888 feststellen, daß von diesen 3 Sätzen der *erste* „die allgemeinste Beachtung und ungezählte Bestätigungen gefunden" hatte. „Die *beiden anderen* Hypothesen wurden indessen *fast gar nicht beachtet,* sie bleiben den meisten Chemikern unbekannt . . ." (l. c. 785).

Es war dies noch zu jener denkwürdigen Zeit, als E. FISCHER seine Synthesen in der *Zuckerreihe* erst unlängst (*1884*) in Angriff genommen hatte; diese $3^1/_2$ Jahrzehnte fortgesetzten Untersuchungen über Kohlenhydrate haben nicht nur des Meisters Ruhm gesteigert, sondern auch der Stereochemie neue Bestätigungen und Anhänger zugeführt. Noch in einer anderen großen Klasse natürlicher optisch-aktiver Körper, in der Klasse der Campher und Terpene, deren Erforschung A. WALLACH (*1884*) in Angriff genommen und vorbildlich bis heute weitergeführt hat, sollte die Stereochemie teils die Gebende, teils die Nehmende sein. Es war dies die Zeit, wo A. LADENBURG die Synthese des d-Coniins (1886) bewerkstelligt hatte.

Einzelne Unsicherheiten bestanden noch für den Satz I hinsichtlich der Frage: Genügt *jede* Gruppendifferenz am asymmetrischen C-Atom,

um optische Aktivität zu veranlassen? Experimentelle Nachprüfungen (besonders durch LE BEL, WALDEN) konnten diese Frage bejahen, indem auch bei Substitutionen durch Halogene die optische Aktivität erhalten bleiben kann. Ein Widerspruch lag bis vor kurzem in der sog. Crassulaceen-Apfelsäure vor. Die Theorie verlangt zwei optisch-aktive Formen (d- und l-Antipoden) und die inaktive (d, l-)Form. J. H. ABERSON (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 1432. 1898) hatte aber in der Crassulaceen-Apfelsäure noch eine *dritte* optisch-aktive Form annehmen zu müssen geglaubt. Unlängst haben aber H. FRANZEN und OSTERTAG (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2995. 1922) das Irrtümliche dieser Annahme beseitigt. Die verschiedenen Folgerungen der Theorie vom asymmetrischen C-Atom hat auch E. FISCHER im Zusammenhang mit seinen klassischen Untersuchungen wiederholt geprüft und bestätigt gefunden. Noch *1914* und *1915* hat er (veranlaßt durch die Waldensche Umkehrung) eine Nachprüfung zweier fundamentalen Konsequenzen der Theorie ausgeführt:

1. verschwindet die optische Aktivität, sobald am asymmetrischen Kohlenstoffatom zwei Gruppen chemisch gleich werden, und

2. hat ein *Umtausch* zweier Substituenten eine Umkehrung des Drehungsvermögens zur Folge?

Die scharfsinnigen Experimente bejahten beide Konsequenzen und lieferten somit eine wertvolle Bestätigung der Theorie vom asymmetrischen C-Atom (E. FISCHER, AL. ROHDE und FR. BRAUNS, Liebigs Ann. d. Chem. **402**, 364. 1914, E. FISCHER und BRAUNS, Berl. Ber. **47**, 3181. 1914, E. FISCHER und W. BRIEGER, Berl. Ber. **48**, 1517. 1915).

Ein weiteres Bedenken lag noch vor: Kann überhaupt ein *einziges* C-Atom in einer organischen Verbindung die optische Aktivität entstehen lassen? Alle Versuche zur experimentellen Verwirklichung dieses optisch-aktiven Urtypus C (a b c d) waren vergeblich gewesen und es schien fast, als ob mindestens noch ein zweites C-Atom das asymmetrische C-Atom begleiten müßte. Doch auch diese Lücke ist ausgefüllt worden, nachdem W. J. POPE und J. READ (Journ. chem. soc. **105**, 811. 1914) die *Chlorjodmethansulfosäure* mit Hilfe des Brucinsalzes gespalten haben. Das am wenigsten lösliche Ammoniumsalz der d-Sulfosäure $d\text{-}Cl \cdot J \cdot CH \cdot SO_3 \cdot NH_4$ hat in wässeriger Lösung $[\alpha]_{589}^{20} = +12 \cdot 3°$, es läßt sich nicht racemisieren.

Die Gesamtheit des bisherigen Beobachtungsmaterials spricht daher für die Berechtigung des ursprünglichen Prinzips vom asymmetrischen C-Atom; im Bereiche der aliphatischen Verbindungen mit offenen Kohlenstoffketten kann das asymmetrische C-Atom, als Bestandteil dieser Ketten, nach wie vor als ein leicht erkennbarer Führer bei organischen Forschungen dienen.

Nach wie vor lassen sich Forscher bei ihren stereochemischen Untersuchungen von der VAN'T HOFF-LE BELschen Theorie leiten und finden ihre Ergebnisse im Einklang mit den theoretischen Vorhersagungen. Es sei nur auf einige wenige Fälle hingewiesen: die α, α_1-Dimethylglutarsäuren von E. MÖLLER (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 3250. 1911, Chem. Zentralbl. **1**, 66. 1919) bzw. die Stereoisomeren bei den α, α_1-*Dibromdicarbonsäuren* (W. H. PERKIN, Journ. chem. soc. **119**, 1393. 1921; **125**, 1492. 1924), Stereoisomerie der α-Sulfondifettsäuren (R. AHLBERG, Journ. f. prakt. Chem. **107**, 241. 1924), die Stereoisomerie des $\beta\gamma$-diarylierten n-Butans (G. T. MORGAN und HICKINBOTTOM, Journ. chem. soc. **123**, 97. 1923). Die erste optische Spaltung eines *Piperazins*, und zwar $C_6H_5N\langle^{CH(CH_3)-CH_2}_{CH_2-\!-\!-CH_2}\rangle NC_6H_5$ mittels d-Campher-β-sulfosäure verwirklichten jüngst F. B. KIPPING und W. J. POPE (Journ. chem. Soc. **125**, 2396. 1924).

Das Prinzip der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome sowie die Isomerieverhältnisse bei Anwesenheit von zwei gleichen (bzw. ungleichen) asymmetrischen Kohlenstoffatomen fanden eine weitgehende Prüfung bei den *Dialkylbernsteinsäuren* (bzw. -glutar- u. pimelinsäuren), welche insbesondere von AUWERS, C. A. BISCHOFF, HELL, HJELT, V. MEYER, N. ZELINSKY synthetisiert und durchforscht wurden. Die volle Analogie mit dem Weinsäure-Traubensäuretypus ergab sich, als A. WERNER und BASSYRIN (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3229. 1913) die optische Spaltung der niedrigschmelzenden (sog. cis-Form) der *symmetrischen Dimethylbernsteinsäure* verwirklichten; ebenso konnte W. A. NOYES[1]) die cis-Form der α, α'-*Dimethyladipinsäure* in die optischen Antipoden spalten. Zahlreiche Bemühungen hatten vorher nur negative Resultate geliefert.

Doppeltgebundene C-Atome.

Es ist nun das Verdienst von JOH. WISLICENUS, durch seine Untersuchungen „über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen" (Abh. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss., Leipzig 1887, S. Hirzel) die Tragweite der beiden Sätze II und III (s. o.) erfaßt und anschaulich durch Raumformeln dargetan zu haben. Vielleicht kann man sagen, daß die Lehre vom *doppeltgebundenen* Kohlenstoffatom erst durch WISLICENUS Eintreten für sie allgemeiner bekannt geworden ist, durch eigene Hypothesen hat er sie zugleich auch erweitert.

Die Entscheidung über die Frage, welche der *beiden Konfigurationen der Malein- bzw. der Fumarsäure* zukomme, oder welche chemischen Momente eine Entscheidung an die Hand geben, hat bereits J. H. VAN'T HOFF selbst in dem Schreiben an BUYS BALLOT (Utrecht, Nov. 1875, vgl. Biographie von E. COHEN, S. 113) vorweggenommen, indem er folgende Symbole ableitete:

---

[1]) W. A. NOYES und KYRIAKIDES, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1057.

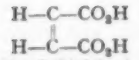


Fig. I (Maleins.).

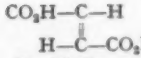


Fig. II (Fumars.).

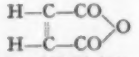


Fig. III (Maleinsäureanhydrid).

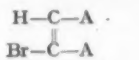


Fig. IV.

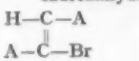


Fig. V.

Es ist wohl überflüssig, anzuführen, daß diese chemischen Reaktionsunterschiede nicht nur in den angeführten und analogen Fällen der Äthylenisomerie, sondern auch bei den Kohlenstoff-Stickstoffisomeren u. a. bis auf unsere Tage Dienste geleistet haben (leichte H_2O- bzw. HX-abspaltung).

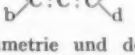
Die Anordnung der Carboxylgruppen, wie in der Maleinsäure, wurde plansymmetrisch — oder nach A. VON BAEYERS Vorschlag die cis-Form, — die Anordnung wie in der Fumarsäure hingegen die axial- oder zentrisch-symmetrische (nach VON BAEYER die trans-Form) genannt.

Die stereochemischen Arbeiten von J. WISLICENUS haben nicht allein an sich eine hervorragende Bedeutung für die sterische Auffassung der Äthylenisomerie, sondern sie haben auch andere Forscher zur Betätigung auf diesem Gebiete veranlaßt, zum Widerspruch herausgefordert, zu andersgearteten Versuchen und Hypothesen den direkten Anstoß gegeben. Insbesondere ist in dieser Hinsicht A. MICHAEL zu nennen.

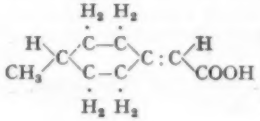
P. PFEIFFER (Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 40. 1904) hat diese Widersprüche in der Äthylenisomerie durch gewisse neue Hypothesen (Fallenlassen der Annahme mehrfacher C-Bindungen, Verlauf der Abbau- und Aufbaureaktionen unter Erhaltung der Lagerung der Atome in den C-Systemen usw.) zu beseitigen versucht.

Stereoisomerie bei cyclischen Verbindungen. Optische Aktivität ohne asymmetrisches C-Atom.

Schon J. H. VAN'T HOFF hatte erkannt und darauf hingewiesen, daß unter bestimmten Bedingungen *optische Isomerie ohne ein asymmetrisches C-Atom* denkbar sei, d. h. wenn die Verbindung nur *Molekularasymmetrie* aufweise. So müßte die mittels Kohlenstofftetraedern aufgebaute Verbindung



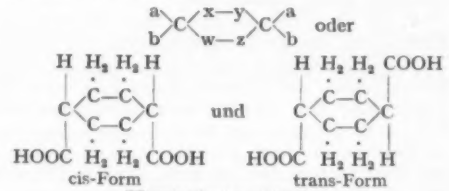
molekulare Asymmetrie und demnach optische Aktivität aufweisen. Solche dem *Allen*typus angehörigen Verbindungen sind nicht synthetisiert worden, wohl aber ähnliche, wie z. B. die in optisch-aktive Formen gespaltene *Methylcyclohexylidenessigsäure:*



(PERKIN, POPE, WALLACH, Journ. of chem. soc. **95**, 1789. 1909).

Ebenso hatte J. H. VAN'T HOFF (1874) den Fall der *geometrischen Isomerie bei cyclischen* Verbindungen nicht unbeachtet gelassen, indem er das einzige damals bekannte Beispiel, die von A. VON BAEYER 1868 entdeckte *Hydro- und Isohydromellithsäure* anführte. *Die von* A. VON BAEYER *so erfolgreich geführten Untersuchungen über seine Spannungstheorie* (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 2277. 1885) und *Ringbildung* (Liebigs Ann. f. Chem. **245**, 103. 1888 und folgende Jahrgänge) lieferten weitere Unterlagen. Die *Hexahydroterephthalsäure* $C_6H_{10}(COOH)_2$ wurde in zwei nicht spaltbaren Formen erhalten. Wenn man im Falle der *Äthylen- oder cis-trans-Isomerie* die Doppelbindung

sich ersetzt denkt durch eine indirekte Bindung bzw. eine solche, die durch Zwischenschiebung einer beliebigen Anzahl anderer Radikale entsteht, so gelangt man zu ringförmigen Verbindungen, die der Zahl und dem Charakter nach jenem Äthylentypus entsprechen, z. B.



(Hexahydroterephthals.)

Die *cis-trans-Isomerie* kann bei cyclischen Verbindungen auch mit *optischer Isomerie* kombiniert sein, z. B. bei der *trans-Hexahydrophthalsäure.* Für diese hatte J. H. VAN'T HOFF (1894) optische Spaltbarkeit gefordert, — tatsächlich ist sie 1899 von A. WERNER und CONRAD gespalten worden (A. VON BAEYERS relative Asymmetrie).

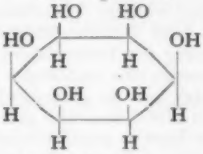
Die *Hydroxylderivate* des *Hexamethylens*

$$C_6H_6(OH)_6,$$

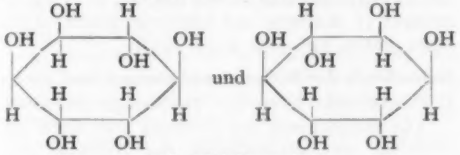
bzw. die Inosite sind neben den natürlich vorkommenden Formen auch in optisch-aktiver Form erhalten worden.[1])

[1]) Weitere Beispiele zur Molekülasymmetrie: 4-Oximino-cyclo-hexancarbonsäure (Mills und BAIN, Journ. of the chem. soc. **97**, 1866. 1910), Triäthylendiamin-Kobaltichlorid (bzw. -bromid oder -nitrat: A. WERNER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 121. 1912). Dem Malein- und Fumarsäuretypus entsprechen auch die von E. BUCHNER erforschten geometrisch-isomeren *Trimethylencarbonsäuren.* Von den in cis- und trans-Form auftretenden Trimethylen-1,2-dicarbonsäuren wurde die *trans*-Form in die beiden Spiegelbildisomeren gespalten (E. BUCHNER und C. v. D. HEIDE, 1905). W. H. PERKIN jun. und GOLDSWORTHY haben alsdann die trans-Form der Cyclopentan—1·2—dicarbonsäure (1914) und der Cyclobutan—1·2—dicarbonsäure gespalten (Journ. chem.

Nicht spaltbar:



Optisch-aktive Formen:



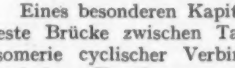
(Spiegelbildisomerie.)

Eines besonderen Kapitels, das die natürliche feste Brücke zwischen Tautomerie und Stereoisomerie cyclischer Verbindungen darstellt, ist noch kurz Erwähnung zu tun. Es handelt sich um die Untersuchungen von J. F. THORPE, CHR. K. INGOLD mit ihren Mitarbeitern über *Ringkettentautomerie* [vgl. z. B. Journ. of the Lond. chem. soc. **107**, 1080. 1915 u. ff.; **119**, 1582 u. 1976. 1921; **121**, 2793. 1922; **121**, 1765. 1922), über die Bildung von dreigliedrigen, viergliedrigen Ringen (Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 327. 1923; **125**, 87 u. 168. 1924) und über Bildung und Stabilität von Spiroverbindungen (Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 122 u. 3140. 1923)].

Andererseits bewegen sich in ähnlicher Richtung die vortrefflichen Untersuchungen von FRANZ FEIST (vgl. z. B. Liebigs Ann. d. Chem. **428**, 28. 1922; **436**, 125. 1924).

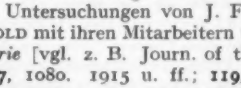
Als *Spirane* hat A. VON BAEYER (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 3771. 1900) diejenigen *bicyclischen* Verbindungen bezeichnet, in denen ein Kohlenstoffatom beiden Ringen gemeinsam ist, z. B.:

Bis-α-hydrindon-β, β-spiran



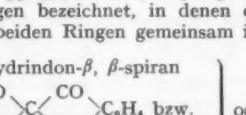
bzw.

Bis-γ-butyrolacton-α, α-spiran



oder allgemein:

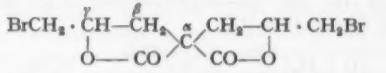
Soc. **125**, 2012. 1924). Auch die trans-Form der Cyclopropan-1·2·3-tetracarbonsäure



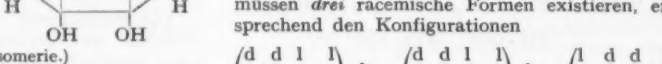
konnten W. H. PERKIN jun. und JNG (ib. **125**, 1814. 1924) mittels des Brucinsalzes spalten.

Um *die Erforschung dieser Art von Asymmetrie hat sich zuerst* H. LEUCHS verdient gemacht (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **45**, 189. 1912 u. 2114. 1912). Gemeinsam mit E. GIESELER (l. c. 2114) hat LEUCHS in dem obigen Bulyrolacton noch 2 Kohlenstoffatome asymmetrisch gemacht und dadurch in die Molekel neue Asymmetrieelemente gebracht. Von dem folgenden Spiran:

Bis-γ-brommethyl-butyrolacton-α, α-spiran

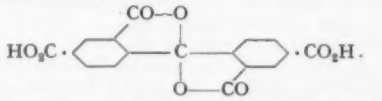


mit den zwei gleichen asymmetrischen C-Atomen müssen *drei* racemische Formen existieren, entsprechend den Konfigurationen



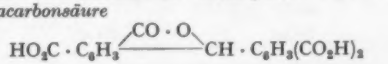
Tatsächlich wurden drei inaktive stereoisomere Lactone isoliert.

Die *Spaltung* einer *spirocyclischen Verbindung* in die aktiven Komponenten vollführten zuerst W. H. MILLS und C. R. NODDER (Journ. of the Lond. chem. soc. **117**, 1407. 1920), und zwar war es das *Keto-dilacton der Benzophenon-2, 4, 2′, 4′-Tetracarbonsäure:*



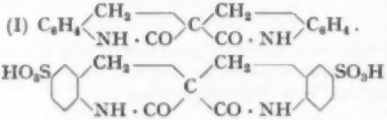
Diese Verbindung wurde mit Hilfe der aktiven Base α-Phenyläthylamin (d-Base gab l-Lacton, und -vice versa) gespalten; die l-Ketolactonsäure hatte $[\alpha]_D^{20} = -17{,}4{,}°$ die d-Form $[\alpha]_D^{19} = +17{,}1°$ (in CH_3OH). Die Aktivität der d-Säure geht in verdünnter Bicarbonatlösung nach 4 Tagen ganz verloren.

Bei einer Wiederholung der Spaltungsversuche mit größeren Substanzmengen erhielten MILLS und NODDER (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 2094. 1924) für die aktiven Säuren $[\alpha]_D = +19{,}5°$, bzw. $-19{,}53°$ in Methyläthylketon, die Drehungsgröße variiert aber stark mit der Konzentration. Einen ungewöhnlichen Wert hat der Schmelzpunkt dieser Säuren; die racemische (schwerer lösliche) Säure schmilzt nämlich bei 409°, die beiden aktiven Formen bei 477°! Derartig hohe Schmelzpunkte kommen sonst nur bei Molekeln mit Ionengitterstruktur (z. B. Salzen) vor. In wässeriger Natriumbicarbonatlösung ist die Drehung veränderlich und sinkt auf Null, das Alkali öffnet die Keto-dilactonringe; das Na-Salz dreht in Wasser in entgegengesetzter Richtung als die Lactonsäure. Die Autoren haben auch das Lacton der *Benzhydrol-2 : 4 : 2′ : 4′-tetracarbonsäure*



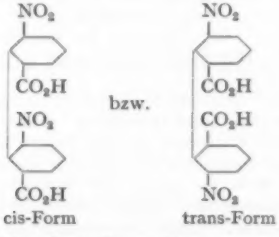
gespalten.

Ein weiteres interessantes Beispiel für diese optisch-aktive *Spiran-Asymmetrie* hat H. LEUCHS beigebracht. Das Bis-hydrocarbostyril-3,3′-spiran (Formel I) *besitzt in der räumlichen Formel, da nach der Theorie die beiden Ringebenen senkrecht aufeinander stehen, keine Symmetrieebene, obgleich es kein asymmetrisches Atom enthält. Der Körper müßte also in zwei enantiomorphen, optisch aktiven Formen auftreten können.* Das gleiche gilt dann auch für die Bis-dihydrocarbostyril-3,3′-spiran-6,6′-disulfosäure (II):



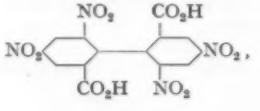
Die Spaltung der Disäure gelang mit Hilfe des Chininsalzes (LEUCHS, E. CONRAD und H. VON KATINSKY, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **55**, 2131. 1922) und zwar besaß die zuerst auskrystallisierte l-Säure: als Ba-Salz $[\alpha]^{17} = -190°$, als freie Säure $[\alpha]_D^{14} = -233°$, d-Säure: als Ba-Salz $[\alpha]_D^{17,5} = +190°$. In alkalischer und saurer Lösung sind die aktiven Säuren sehr beständig.

J. KENNER und W. V. STUBBINGS (Journ. of the Lond. chem. soc. **119**, 593. 1921) hatten zwei stereoisomere *6,6′-Dinitrodiphensäuren* isoliert. Die Untersuchungen von J. KENNER und G. H. CHRISTIE (Journ. of the Lond. chem. soc. **121**, S. 614) haben die optische Spaltbarkeit der einen Form ergeben; die beiden *Benzolkerne des Diphenyls können daher nicht in einer Ebene liegen*, und die Verfasser nehmen folgende Formulierung (nach KAUFLER) an:



cis-Form trans-Form

Die beiden Benzolkerne liegen in 2 parallelen Ebenen; die trans-Form deckt sich nicht mit ihrem Spiegelbild, ist daher optisch spaltbar. Die Spaltungsbemühungen verliefen bei der einen (cis-)Form negativ, bei der anderen ergab sich mittels des Brucinsalzes Spaltung in *d-, bzw. l-Dinitrodiphensäure*, deren spez. Drehung $[\alpha]_D = -169,7°$, bzw. $[\alpha]_D = +225,3°$ (als Na-Salz in Wasser) betrug. Beide inaktiven Dinitrosäuren gaben beim Nitrieren ein und dieselbe *4, 6, 4′, 6′-Tetranitrodiphensäure*



Mittels des Brucinsalzes ist sie in die beiden Antipoden gespalten worden. (Die wässerige Lösung des Na-Salzes zeigt Autoracemisation.)

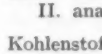
Ebenso kommt der Trinitrosäure, d. h. *4, 6, 4′-Trinitrodiphensäure* eine nichtebene Konfiguration zu, und es folgt aus der Anwesenheit nur einer NO_2-Gruppe in 6-Stellung, daß diese zur Bildung optisch-aktiver Formen genügt: mittels der Chininsalze wurde eine d-Form mit $[\alpha]_D = +143,1°$ (als Na-Salz) und eine l-Form mit $[\alpha]_D = -130,5°$ erhalten (J. KENNER und CHRISTIE, Journ. of the Lond. chem. soc. **123**, 779. 1923).

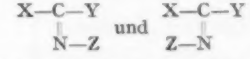
Stereochemie der Stickstoffverbindungen (seit 1890).

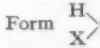
a) *Geometrische Isomerie. Dreiwertiger Stickstoff.*

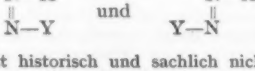
Die Stereochemie des C-Atoms löste auch unmittelbar eine Stereochemie des N-Atoms aus. Unter ausdrücklicher *Hervorhebung der van 't Hoff-Wislicenusschen Vorstellungen über räumliche Lagerung der Atome am Kohlenstoff, unter Anlehnung an die geometrische Isomerie* der Kohlenstoffverbindungen und unter Aufrechterhaltung des II. Satzes VAN 'T HOFF wurde *im Dezember* 1889 von A. HANTZSCH und A. WERNER (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **23**, 11. 1890) eine Theorie „über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen" mitgeteilt[1]). Diese sog. Hantzsch-Wernersche[1]) Theorie hat folgende Grundlagen:

I. Die drei Valenzen des Stickstoffatomes sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (*jedenfalls nicht regulären*) *Tetraeders* hin gerichtet, dessen *vierte Ecke* vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird. Im einzelnen ergibt sich hieraus, daß

II. analog den zwei stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen  zwei stereochemisch isomere Kohlenstoffstickstoffverbindungen entsprechen, also etwa (Oxime):



III. Analog den Kohlenstoffverbindungen von der Form  lassen sich auch 2 stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen theoretisch denken (Diazokörper):



[1]) Es ist historisch und sachlich nicht ohne Bedeutung, sich an das Schlußwort dieser Theorie, das A. HANTZSCH allein unterschreibt, zu erinnern: „Schließlich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, daß obigen Entwicklungen einige Bedeutung zuerkannt werden sollte, die Erklärung abgibt: daß diese gemeinsam mit Herrn A. WERNER veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigentum des Herrn A. WERNER ist ..." Nun, der Fall ist längst eingetreten, die Wernersche Theorie steht noch heute fest.

IV. Es können dann auch Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung existieren, deren an Stickstoff gebundene Radikale nicht in einer Ebene liegen.

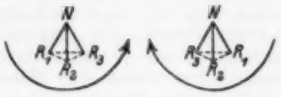


Fig. 2.

Es fragt sich dann

a) ob nicht auch bei Verschiedenheit der drei an Stickstoff gebundenen Radikale $N(R_1)(R_2)(R_3)$, entsprechend $CH(R_1)(R_2)(R_3)$ geometrische isomere optisch-aktive Ammoniak- oder Hydrazinderivate mit dreiwertigem „asymmetrischen Stickstoffatom" existieren?

b) Ob nicht Verbindungen vom Typus des Hydrazins in folgenden stereochemischen (und optisch-aktiven) Isomeren möglich sind?

$$\begin{matrix} X{-}N{-}Y \\ | \\ U{-}N{-}Z \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} X{-}N{-}Y \\ | \\ Z{-}N{-}U. \end{matrix}$$

Auf Grund dieser Sätze erklärt nun WERNER die verschiedenen Isomeriefälle, bzw. prognostiziert solche.

Wenn wir heute, nach 35 Jahren, rückschauend diese Thesen WERNERS über die *Stereochemie des dreiwertigen Stickstoffs* auf ihre Stichhaltigkeit prüfen, müssen wir der *Genialität des 23jähr. Forschers* und seinem wissenschaftlichen Scharfblick uneingeschränkte Bewunderung zollen. Seine Anschauungen, gewöhnlich als die Theorie von HANTZSCH-WERNER bezeichnet, haben fast ausnahmslos Anerkennung und Bestätigung gefunden, sie sind noch heute der führende Faden im stereochemischen Labyrinth der Stickstoffchemie. Doch eines wollen wir nochmals hervorheben; sie wurden entwickelt nach dem Vorbild der J. H. VAN 'T HOFFschen Lehre vom *doppeltgebundenen Kohlenstoffatom*, diese ist daher wohl als die geistige Mutter der Stickstoffstereochemie zu betrachten und darf sich rühmen, an deren wissenschaftlichen Erfolgen mitbeteiligt zu sein.

Die Erforschung der *Oxime* nahm einen schnellen Verlauf, dank der vielen Forscher, die sich daran beteiligten. Neben den meist genannten Forschern V. MEYER, H. GOLDSCHMIDT, E. BECKMANN, K. AUWERS, A. WERNER und A. HANTZSCH erinnern wir noch an FRANCHIMONT, ANGELI, VON MILLER und PLÖCHL, KEHRMANN, SCHALL, SMITH, MARCKWALD, ANSCHÜTZ, LOSSEN, CAMERON, CARVETH, ABEGG u. a. Bis auf die jüngste Zeit herab hat das wissenschaftliche Erforschen der isomeren Oxime vorgehalten. Wir verweisen nur auf die Untersuchungen von BRADY und DUNN (so z. B. Journ. of the chem. soc. **117**, 1040. 1921; **121**, 2098. 1922; **123**, 1190 u. 1783. 1923; **125**, 291, 1060, 1087, 1418 [XIX. Abh.], 2297, 1924); auf die Arbeiten G. PONZIOS über stereoisomere Dioxime [s. Gazz. chim. **52**, II, 145; **53**, 15, 20, 25, 297, 305, 311, 379. 1923][1]). AVOGADRO, ib. **54**, 545 ff.

Die *Konfiguration* der *Oxime* hat in letzter Zeit ein erhöhtes Interesse gewonnen. Durch die Untersuchungen von E. BECKMANN, O. LIESCHE und E. CORRENS[2]), insbesondere von J. MEISENHEIMER[3]) und von K. VON AUWERS und B. OTTENS[4]) ist es auf Grund chemischer, sowie physikalischer Daten wahrscheinlich geworden, daß die früheren Formeln für die syn- und anti-Formen eine Umkehrung erfahren müssen; die früher als α-, oder anti- oder labile Modifikationen bezeichneten, wären hiernach als syn-, oder β- oder trans-Formen zu bezeichnen, insofern sie geringere Dichten und Brechungsindices haben, die Formen mit höheren Dichten und n-Werten sind dann die cis-Formen[5]).

Die *Hydroxamsäuren* folgen ebenfalls der Theorie und sind analog den Oximen in 2 stereoisomeren Formen darstellbar:

$$\begin{matrix} CxHy \cdot C{-}OH \\ \| \\ HO{-}N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CxHy \cdot C{-}OH \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}.$$

Die *Hydrazone* wurden tatsächlich von FEHRLIN (1890) und KRAUSE (1890), alsdann von A. HANTZSCH und F. KRAFT (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **24**, 3511. 1891) zuerst in zwei raumisomeren Formen entdeckt. Eine ausführliche Untersuchung gab dann A. HANTZSCH (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **26**, 9. 1893). Weitere zahlreiche Beispiele lieferten E. BAMBERGER und O. SCHMIDT (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **34**, 574 u. 2001. 1901); s. a. **27**, 155. 1894); **33**, 2052, 2060. 1900), die die Isomerisationsbedingungen $\alpha \rightleftarrows \beta$ eingehend studierten. Weitere Beweise für die Stereoisomerie der Hydrazone verdanken wir u. a.: M. O. FORSTER und A. ZIMMERLI (Journ. of the Lond. chem. soc. **97**, 2156. 1911) und M. BUSCH (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **34**, 1119. 1905); **45**, 73. 1912; s. a. **57**, 1783. 1924). Gleichgewichtsstudien an den stereoisomeren Hydrazonen hat DIMROTH ausgeführt (Liebigs Ann. d. Chem. **438**, 58. 1924).

Für die stereoisomeren *Diazo*verbindungen gab WERNER die Konfigurationen

$$\begin{matrix} N{-}C_6H_5 \\ \| \\ N{-}C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N{-}C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5{-}N \end{matrix}$$

Das Verdienst, die von der Wernerschen Theorie

[1]) Für die Dioxime leitete WERNER drei Formen ab, solche wurden auch gefunden. Ein überzähliges viertes von ATACK und WHINYATES (Journ. of the chem. soc. (London) **119**, 1175, 1184. 1921) wird von BRADY und DUNN, Journ. of the chem. soc. (London) **125**, 29. 1924, s. a. **121**, 2102. 1922, zurückgewiesen.

[2]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 341. 1923.

[3]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 3206. 1921.

[4]) AUWERS und OTTENS, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 446. 1924.

[5]) Zur Thermochemie der Oxime lieferten W. SWIENTOSLAWSKI und POPOFF Beiträge (Bull. de la soc. chim. (IV) **35**, 137. 1924.

[6]) Vgl. die Monographie von A. HANTZSCH und G. REDDELIEN, Die Diazoverbindungen, Berlin 1921.

geforderte Stereoisomerie der *Diazokörper* experimentell und in erschöpfender Weise verwirklicht und gegen die verschiedenartigsten Einwände verteidigt zu haben, gebührt A. HANTZSCH (und seinen Mitarbeitern).

Diese glänzende Reihe von Arbeiten nahm ihren Ausgang, nachdem 1894 SCHRAUBE (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 514. 1894) die Isomerie der Diazotate entdeckt hatte: Das normale Griesssche Diazobenzolkalium $C_6H_5N_2OK$ wurde in das beständigere, weniger reaktionsfähige Isodiazobenzolkalium umgelagert (durch Eintragen des Chlorids $Ar \cdot N_2Cl$ in eine alkalische Flüssigkeit). In der darauf erschienenen Abhandlung „Über Stereoisomerie bei Diazoverbindungen und die Natur der Isodiazokörper" hat dann HANTZSCH (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 1702. 1894) die stereochemischen Formeln dieser Körper begründet:

$$\begin{matrix} Ar—N \\ \| \\ (SO_3Me,\ MeO) \cdot N \\ \text{Syn-Form} \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Ar—N \\ \| \\ N \cdot (OMe,\ SO_3Me) \\ \text{Anti-Form} \end{matrix}$$

indem er sie den stereoisomeren Oximen gleichstellte und den *Diazotaten* $Ar \cdot N_2 \cdot OMe$ die neue Klasse der *diazosulfonsauren* Salze $Ar \cdot N_2 \cdot SO_3Me$ anreihen konnte.

Eine dritte Gruppe isomerer Diazoverbindungen wurde von HANTZSCH (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **28**, 666. 1895) in den *Diazocyaniden* $Ar \cdot N_2 \cdot CN$ entdeckt und als Syn- und Antidiazocyanide formuliert:

$$\begin{matrix} Ar \cdot N \\ \| \\ CN \cdot N \end{matrix} \text{ (syn-)} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Ar—N \\ \| \\ N—CN \end{matrix} \text{ (anti-)}$$

Wohl erklärte BLOMSTRAND (Journ. f. prakt. Chem. **53**, 169. 1896; **54**, 305. 1896, **55**, 496. 1897) daß „... die Annahme von Stereoisomerie bei Diazokörpern von allen Erklärungsversuchen am unwahrscheinlichsten sei ...", wohl bekämpfte in scharfsinniger Weise BAMBERGER seit 1894 (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 2582 u. 2596. 1894), teilweise auch VON PECHMANN, V. MEYER und JACOBSON, CLAUS u. a., diese Ansichten HANTZSCHS, während anfangs nur H. GOLDSCHMIDT (Ber. d. dtsch. chem. Ges. **28**, 2020. 1895) auf Grund kryoskopischer Analogien zwischen Diazometallsalzen und Oximsalzen sich für die Stereoisomerie der Diazotate aussprach! Heute steht die Chemie und Stereochemie der Diazoverbindungen als ein viel durchforschter und gutfundierter Bau vor uns.

Die eben geschilderte Prüfung des Wernerschen Prinzips von der Stereochemie des *dreiwertigen ungesättigten Stickstoffatoms* und dessen Bestätigung durch Auffindung der geforderten zwei inaktiven Stereoisomeren in den verschiedenen Körperklassen gelangte in kaum einem Jahrzehnt zum Abschluß. Das andere Problem, die *Stereochemie des gesättigten dreiwertigen N-Atoms*, verlief jedoch mit einer anderen Reaktionsgeschwindigkeit. Mit dem Jahre 1890 setzen Versuche zur experimentellen Beantwortung der Frage ein: Existieren stereoisomere Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffatoms und sind sie in optisch-aktiver Form erhältlich? Eine umfangreiche Literatur[1]) mit zahlreichen Widersprüchen liegt vor, eine eindeutige Beantwortung der Frage dürfte erst ganz jüngst durch die Untersuchungen von J. MEISENHEIMER[2]) vermittelt werden. Auf Grund aller bisherigen Erfahrungen kommt dieser Forscher zu dem Ergebnis, daß der *gesättigte dreiwertige Stickstoff, falls er nicht in einem mehrfachen Ringsystem in besonderer Weise verkettet ist, entweder nie oder nur in Ausnahmefällen zum Auftreten von Stereoisomeren führt.* Alle früheren hierher zielenden Isomeriefälle sind daher nicht auf das Vorhandensein des asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatoms zurückzuführen, sondern müssen in anderer Weise erklärt werden.

Solche Ausnahmefälle dürften durch die Untersuchungen von K. HESS[3]) über das Dihydromethylisopelletierin und das d, l-Dihydromethylconhydrinon, sowie von J. MEISENHEIMER[4]) über substituierte Chinuclidine als existierend erwiesen sein. In enantiomorphen Modifikationen erhielten auch MILLS und BAIN[5]) das Oxim der Cyklohexanon-4-carbonsäure, sowie (ebenfalls durch Alkaloide) die zwei aktiven Antipoden des Benzoyl-Phenylhydrazons und Semicarbazons dieser Säure. MILLS und SCHINDLER[6]) gelang auch die Spaltung eines komplizierten 2-Pyridylhydrazons. In diesen, wie in den sogleich zu erwähnenden Fällen bei MEISENHEIMER traten aber eigenartige Zeitwirkungen auf, die in einer Veränderlichkeit des Drehungsvermögens sich äußerten und auf eine leichte Razemisierbarkeit des N-Atoms hindeuteten[7]).

MEISENHEIMER[8]) führte den Nachweis, daß die Existenz von optischen Antipoden möglich ist, selbst bei Anwesenheit von sekundären Aminen vom Typus NHab, sobald die drei mit dem N-Atom verbundenen (in der Ebene liegenden) Radikale koordinativ vierwertig werden, bzw. eine tetraedrische Lagerung einnehmen. Dieses wurde durch die Darstellung

---

[1]) Vgl. J. MEISENHEIMER und MAX SCHÜTZE, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1353. 1923, P. RABE, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 522. 1922.

[2]) J. MEISENHEIMER, L. ANGERMANN und O. FINN, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1744. (1924), s. a. **57**, 1715; Liebigs Ann. d. Chem. **438**, 217. 1924.

[3]) K. HESS, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 964. 1622. 1919; **53**, 129. 1920, d. dazu MEISENHEIMER, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1353. 1923.

[4]) J. MEISENHEIMER, Liebigs Ann. d. Chem. **420**, 191. 1920.

[5]) MILLS und BAIN, Journ. of the chem. soc. (London) **97**, 1866. 1910; **105**, 64. 1914.

[6]) MILLS und SCHINDLER, Journ. of the chem. soc. (London) **123**, 312. **1923**.

[7]) Über vergebliche Spaltungsversuche des *doppeltgebundenen N-Atoms* berichteten unlängst W. J. POPE und MANN, Journ. of the chem. soc. (London) **125**, 911. 1924.

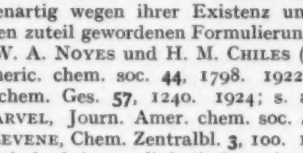
[8]) MEISENHEIMER, ANGERMANN und HOLSTEN, Liebigs Ann. d. Chem. **438**, 261. **1924**. S. dazu K. HESS, ib. **441**, 101 (1925).

und Spaltung der komplexen Glykokoll-, bzw. Sarkosin-Diäthylendiamin-Kobaltisalze (mittels d-π-Bromcamphersulfosäure) erreicht. Im letzteren Falle sind 2 asymmetrische Atome vorhanden und die Theorie fordert die Existenz von 4 optisch-aktiven Formen. Der Versuch wies tatsächlich auf die Existenz von mehr als zwei optisch-aktiven Isomeren hin.

Optisch-aktive aliphatische Diazoverbindungen (1922).

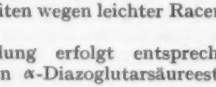
Eigenartig wegen ihrer Existenz und infolge der ihnen zuteil gewordenen Formulierung sind die 6 von W. A. NOYES und H. M. CHILES (Journ. of the Americ. chem. soc. **44**, 1798. 1922; Ber. d. dtsch. chem. Ges. **57**, 1240. 1924; s. a. NOYES und MARVEL, Journ. Amer. chem. soc. **42**, 2259. 1921; LEVENE, Chem. Zentralbl. **3**, 100. 1921.) aus den optisch-aktiven aliphatischen Aminosäuren erhaltenen optisch-aktiven Diazoverbindungen; vorsichtiges Arbeiten wegen leichter Racemisierung ist Bedingung.

Ihre Darstellung erfolgt entsprechend der Gleichung für den α-Diazoglutarsäureester:



I.

oder



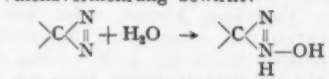
II.

Die Formel I entspricht den Annahmen von ANGELI und THIELE, die Formel II der Ansicht von CURTIUS; den Anschauungen von LEWIS und LANGMUIR über nichtpolare Valenzen wird die Formel I gerecht. Der *Sinn* der Drehung bleibt beim Übergang von den Estern der Aminosäure zu den Diazoestern erhalten, die *Größe* der Drehung nimmt dabei ab. Die Reduktion der Diazoester liefert aktive Aminoester von dem gleichen Drehungssinn, jedoch von geringerer Drehung, als das ursprüngliche Ausgangsmaterial (demnach ist eine erhebliche Racemisation beim Diazotieren eingetreten). Es wurden folgende aktive Diazoester erhalten: l- und d-α-Diazo-n-capronsäureester l-α-Tiazoisocapronsäureester; l-α-Diazobernsteinsäureester; d-α-Diazoglutarsäureester (aus d-Glutaminsäureester).

P. A. LEVENE und L. A. MIKESKA (Journ. of biol. chem. **55**, 795. 1923) konnten die obigen Resultate jedoch nicht bestätigen. Wenn sie vom l-Asparagin ausgingen, erhielten sie Ester der Diazobernsteinsäure und Apfelsäure, die — entgegen der Angabe von NOYES und CHILES — rechtsdrehend waren.

Grundsätzlich wichtig scheint uns trotz dieser Diskrepanz die Beobachtung zu sein, daß optisch-aktive Diazo-Bernsteinsäure (und aus ihr optisch aktive Apfelsäure) erhalten werden kann. Die Gruppe $N_2=C\langle^{R_1}_{R_2}$ steht hiernach ein asymmetrisches Zentrum dar. (Die geringen Drehungswerte lassen die Vermutung zu, daß vielleicht aktive Zwischenprodukte, von der Diazotierung herrührend, noch nachgeblieben sind?)

Ob nicht Anlagerung von Solvens, z. B. H_2O, eine Valenzvermehrung bewirkt?



(asym. C und asym. kettenförm. 5-wert. N.?)

b) Fünfwertiger Stickstoff. Optische Isomerie (seit 1899).

Das Stickstoffatom bietet nun noch ein weiteres ergiebiges Arbeitsfeld für die Stereochemie dar, indem es neben seiner Dreiwertigkeit auch als *fünf*wertiges Element in den Salzen des Ammoniumtypus, also in Form von typischen Elektrolyten uns entgegentritt.

Schon J. WISLICENUS[1]) hatte 1877 für die Aufklärung des Verhaltens der Verbindungen mit fünfwertigem *Stickstoff* die van 't Hoffsche Theorie als notwendig hingestellt. Als Erster hatte dann nach längerer Pause LE BEL[2]) Aktivierungsversuche von Isobutyl- propyl-äthyl- methyl- ammoniumchlorid, d. h. vom asymmetrischen Typus $R_1R_2R_3R_4NCl$ mit Hilfe von Pilzkulturen angestellt und optisch-aktive Produkte erhalten, die allerdings bald inaktiv wurden. Diese Aktivierung blieb ein Jahrzehnt hindurch zweifelhaft, da sorgfältige Wiederholungen der Le Belschen Versuche zu keiner Aktivierung der Ammoniumsalze führten [MARCKWALD[3]), LE BEL[4]), E. WEDEKIND[5])]. Vielleicht lag bei LE BEL ein glücklicher Zufall oder ein Irrtum vor, dann aber war der letztere von großer wissenschaftlicher Fruchtbarkeit, indem er das Interesse für dieses Problem der Aktivierung des fünfwertigen Stickstoffs weckte und eine rege experimentelle Arbeit hervorrief. Die Lösung des Problems gelang erst vor etwa 25 Jahren. Mehrere Faktoren machten die Entscheidung hier besonders schwierig, und das schließliche Gelingen zeigt uns, wie scheinbar nebensächliche Dinge die Lösung eines Hauptproblems verhindern können. Die klassischen und so vielfach erprobten Pasteurschen Methoden der Spaltung von d, l-Verbindungen mittels Pilzvegetationen, Weinsäure u. a. versagten bei den Ammoniumsalzen. Dann zeigte sich, daß die Tetraalkylammoniumsalze durch Wasser sehr leicht in Tertiärbase und Ha-

[1]) J. WISLICENUS, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 2224. 1877.

[2]) LA BEL, Compt. rend. de l'Acad. de Sc., Paris **112**, 724. **1891**; s. a. **110**, 145. 1890.

[3]) MARCKWALD, und v. DROSTE-HÜLSHOFF, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 560. 1899.

[4]) LE BEL, Cpt. rend. de l'Acad, de Sc., Paris **129**, 548. 1899.

[5]) E. WEDEKIND, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 517. 1899.

logenalkyl zerfallen. Diese Schwierigkeiten wurden nun derart überwunden, daß zur Spaltung eine starke aktive Säure (*d-Camphersulfosäure*) verwandt wurde, anstelle des *Wassers möglichst hydroxylfreie Lösungsmittel* benutzt wurden und schließlich, daß nicht *asymmetrische tetraalkylierte, sondern gemischt-aromatische* Ammoniumsalze den Spaltungsversuchen unterworfen wurden. Eine historische Bedeutung kommt dabei dem von E. WEDEKIND rein dargestellten *Benzyl-phenyl*-allyl-methylammoniumjodid $J \cdot N\ (CH_3)\ (C_3H_5)\ (C_6H_5)(C_7H_7)$ und dem an diesem Salze von W. J. POPE[1]) zuerst vollführten Spaltungsversuche zu. Die optisch-aktiven Bromide dieses Salzes wurden in krystallinischer Form erhalten, sie zeigten auch enantiomorphe Formen (bei anderen aktivierten Ammoniumsalzen fehlten aber dieselben) und drehten in Lösung: $[\alpha]_D = +64{,}1°$, bzw. $-65°$. Damit war das Grundsätzliche und Methodische gegeben. In der weiteren Durchforschung des Gebietes hat dann E. WEDEKIND[2]) die führende Rolle gehabt. Er konnte die Resultate POPES bestätigen, und in der homologen Reihe $N(CH_3)(C_7H_7)(C_6H_5)R$, wenn R = Äthyl, n- und i-Propyl, bzw. Butyl und Allyl bedeutet, eine Schar von vollzogenen Aktivierungen darbieten[3]).

Weiterhin wurden Diammoniumsalze erstens mit *zwei gleichen* asymmetrischen N-Atomen, sowie zweitens mit *zwei verschiedenen* asymmetrischen N-Atomen synthetisiert und entsprechend der Theorie, in zwei inaktiven isomeren Formen erhalten werden (die bisher nicht aktiviziert werden konnten). Dagegen gelang es E. und O. WEDEKIND, *cyclisch* einwertige asymmetrische Ammoniumsalze zu aktivieren. Andererseits haben JONES (1904) und SCHOLTZ (1905) die Analogie mit Körpern, die zwei verschiedene asymmetrische C-Atome enthalten, derart geprüft, daß sie ein asymmetrisches C-Atom mit einem asymmetrischen N-Atom kombinierten; zu der theoretisch vorausgesehenen Isomerenzahl gelangt man auch bei der Einwirkung einer optisch-aktiven Halogenverbindung (z. B. Jodessigsäure-l-menthylester) auf inaktive Tertiärbasen (E. WEDEKIND, NEY, BANDAU).

Grundsätzlich kann daher als festgestellt gelten, daß der fünfwertige asymmetrische Stickstoff in bezug auf die optische Isomerie genau dieselben Verhältnisse zeigt, wie der vierwertige asymmetrische Kohlenstoff. Eine optische Spaltung der Salze vom Typus N(aabc)X, d. h. mit *zwei gleichen* Radikalen, ist bisher nicht gelungen[1]).

Das asymmetrische fünfwertige Stickstoffatom stellt daher eine folgerichtige Ausdehnung der van 't Hoff-Le Belschen Theorie vom asymmetrischen C-Atom dar. Zwei wesentliche Unterschiede müssen jedoch hervorgehoben werden: 1. das asymmetrische aktive Stickstoffatom zeigt eine große Neigung zur Autorazemisation (wohl infolge der chemischen Dissoziation in die freie tertiäre Base mit dreiwertigem Stickstoff, vgl. POPE, E. WEDEKIND, VON HALBAN) und 2. die Verbindungen mit dem asymmetrischen N-Atom sind typische Elektrolyte, wobei der optisch-aktive Bestandteil als *Kation* auftritt. Dabei geht eines der 5 Valenzelektronen des N-Atoms auf das Anion (Halogen u. ä.) über. Legt man den Ammoniumsalzen die Wernerschen Koordinationsformeln zugrunde, indem man die Formel $[NR_1R_2R_3R_4)X$ annimmt, so wird die *Analogie des Kations* $[NR_1R_2R_3R_4]$ mit dem asymmetrischen C-Atom $CR_1R_2R_3R_4$ noch augenscheinlicher und für beide aktiven Typen kann auf eine ähnliche (tetraedrische) Gruppierung der Radikale im Raume geschlossen werden.

Optisch-aktive Aminoxyde (1908, 1922) vom Typus $(R_1R_2R_3)\ N = O$, bzw. $(R_1R_2R_3)\ N\langle^{OH}_{OH}$. Diesen eigenartigen Typus von optisch-aktiven Verbindungen des fünfwertigen Stickstoffs entdeckte J. MEISENHEIMER[2]). Die Krystallisation der d-Bromcamphersulfonate der Oxyde führte zur optischen Spaltung, und so ließen sich aktivieren: Methyläthylphenylaminoxyd, Kairolinoxyd, Methyläthylpropyl-aminoxyd, Methyläthylallylaminoxyd, Benzylmethyläthylaminoxyd.

Dieser Typus von spaltbaren fünfwertigen N-Atomen entspricht scheinbar dem vorhin erwähnten nicht spaltbaren Typus N(aabc)X und könnte als ein Widerspruch angesehen werden. Tatsächlich sind aber die beiden Sauerstoffvalenzen in der Verbindung $N(R_1R_2R_3)O$, bzw. $(R_1R_2R_3)N\langle^{OH}_{OH}$ nicht einander gleichwertig, da nur die eine ionisierbar ist; die Salze sind daher zu formulieren $[R_1R_2R_3 \cdot (OH)N]-X$, und der optisch-aktive Bestandteil ist dann als *Kation* $[R_1R_2R_3(OH)N]$ analog den echten Ammoniumradikalen mit 4 verschiedenen Radikalen besetzt. (Fortsetzung folgt.)

---

[1]) POPE und PEACHEY, bzw. HARVEY, Journ. of the chem. soc. (London) **75**, 1127. 1899; **79**, 828. 1901.

[2]) E. WEDEKIND, Zeitschr. f. physikal. Chem. **45**, 235. 1903.

[3]) Vgl. die Monographien: E. WEDEKIND, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs, Leipzig 1907. 2. Aufl. (in Verbindung mit E. FRÖHLICH), sowie E. WEDEKIND, Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Stuttgart 1909.

[1]) O. ASCHAN (Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 302. 1903) und M. SCHOLTZ (Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 43, 2133. 1910 und **44**, 480. 1911) beschrieben drei Verbindungen, bei denen als quaternären Ammoniumhalogeniden vom Typus N (ABCC)X je zwei inaktive Isomere vorkamen und die durch die Asymmetrie des Stickstoffatoms gedeutet wurden. (S. a. K. HESS, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1623. 1919.) Jedoch könnte hier eine cis-trans-Isomerie in Frage kommen.

[2]) MEISENHEIMER und Mitarbeiter, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 3966. **1908**; s. a. Liebigs Ann. d. Chem. **428**, 252, 254, 269, 478. 1922.

Die Bedingungen für die Beweglichkeit der menschlichen Körperteile.

Von HANS PETERSEN, Gießen.

Der Bewegungsapparat unseres Körpers zeigt einen durchgreifenden Unterschied gegenüber den beweglichen Konstruktionen der Technik, nämlich die Eigentümlichkeit, daß das Gefüge des Körpers nirgends eine vollständige Unterbrechung erleidet. Wohl haben wir auch in unserem Körper Gelenke. Die starren Teile des Bewegungsapparates, Knochen und Knorpel, sind durch Unterbrechungen getrennt, die Gelenkspalten, in denen die mehr oder minder aufeinanderpassenden Gelenkteile, z. B. Kopf und Pfanne, sich gegeneinander bewegen. Dieser Spalt ist durch eine Kapsel abgeschlossen, die die beiden miteinander gelenkenden Knochenenden verbindet. Über das Gelenk hinweg laufen die Muskeln oder ihre Sehnen, Nerven, Gefäße, schließlich die Haut. Alle diese Teile sind beweglich, indem sie gedehnt, gestaucht, gebogen, verdreht werden können. Sie erleiden also bei den Bewegungen des Gelenkes *Formänderungen* im Sinne der Elektrizitätslehre, und von diesen Formänderungen, dieser *Formbarkeit, die eine wesentliche Bedingung für die Beweglichkeit unseres zusammenhängenden Körpergefüges* ist, soll im folgenden die Rede sein.

Wenn wir von der Muskulatur, dem Motor des ganzen Bewegungsapparates absehen, so gilt die Regel, daß bei allen größeren Organismen, vor allem den Wirbeltieren, die mechanischen Beanspruchungen nicht an der lebenden Substanz selbst, dem Protoplasma der Zellen, angreifen, sondern daß sie auf besonders dafür geeignete *Zellprodukte* gleichsam abgeleitet werden[1]). Bei unserem menschlichen Körper ist dieses Prinzip vollständig durchgeführt, indem das Bindegewebe in die meisten Organe eindringt, und nicht nur Blutgefäße und Nerven an die eigentlich funktionierenden Bestandteile, das Parenchym, heranbringt, sondern dort auch einen Stützapparat aufbaut.

Zu diesem Bindegewebe gehören zwei Arten von faserigen Zellprodukten, die jenen inneren Stützapparat bilden. Da aber die Organe formbar sind, so muß dieser Stützapparat selbst formbar sein, ohne dabei seine mechanisch wertvollen Eigenschaften aufzugeben. Die beiden Faserarten, um die es sich dabei handelt, sind die *elastische* und die *kollagene* Faser.

Die *kollagene Faser* ist kein homogenes Gebilde, sondern ein Bündel aus feineren Elementen, den kollagenen Fibrillen. Deren Dicke liegt an der Grenze des Auflösungsvermögens unserer Mikroskope, und man hat im Mikroskop ein ähnliches Bild, wie es etwa eine Haarlocke für das unbewaffnete Auge darstellt (Fig. 1). Zwischen den Fibrillen liegt eine aus Schleimkörpern bestehende Kittsubstanz, die eine Beweglichkeit der Fibrillen gegeneinander zuläßt, ähnlich wie in einem Wollfaden die Wollhaare gegeneinander verschieblich sind. Das mechanische Verhalten der kollagenen Fasern ist am besten an Sehnen zu untersuchen, die aus einander völlig parallel verlaufenden Fibrillen aufgebaut sind. Die Dehnbarkeit einer Sehne ist gering, bei 5% Dehnung tritt ohne vorheriges Fließen Bruch ein. Dabei ist der elastische Widerstand sehr erheblich, $E = 2600-8800$ kg/cm² [1]).

In sehr vielen Dingen umgekehrt wie die kollagene verhält sich die *elastische Faser*. Sie ist optisch homogen, also nicht aus Fibrillen aufgebaut. Unter dem Mikroskop sieht sie aus wie ein feiner Glasfaden (Fig 2). Die elastischen Fasern

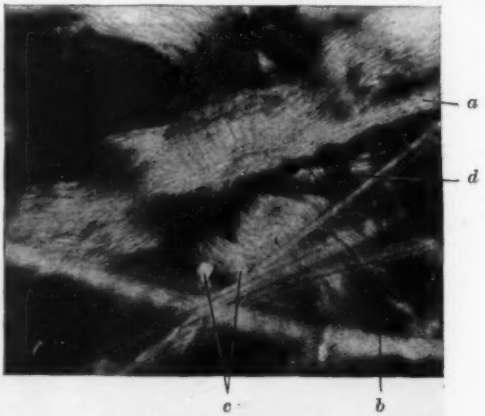


Fig. 1. Zwei sich kreuzende kollagene Fasern aus dem lebensfrischen Bindegewebe eines Hundes. Dunkelfeld. × Phot. aus PETERSEN, Histologie. *a* kollagene Faser, *b* elastische Faser, *c* Luftblasen, *d* Zelle (undeutlich).

sind Teile eines Netzes, das durch den ganzen Körper kontinuierlich zusammenhängt. Es gibt nirgends Enden, sondern jede Faser hängt mit anderen zusammen. Die Netze können sich zu Membranen verdichten, aber immer ist der kontinuierliche Zusammenhang mit dem Gesamtnetz des Körpers gewahrt. So hängen die elastischen Netze der Haut mit denen der Unterhaut, diese mit denen des Gewebes in, um und zwischen den Muskeln, alle diese mit den elastischen Netzen und Platten der Gefäße zusammen. Das ganze elastische Gewebe des Körpers steht so als ein geschlossenes Netz ohne ein einziges freies Ende in Zusammenhang. Dieser Zusammenhang ermög-

[1]) Wahrscheinlich kann man diesen Satz auch auf die Muskulatur übertragen: Sarioplasma, Myofibrillen.

[1]) Die Dehnung (Verlängerung pro Längeneinheit) ist proportional der Belastung (Last pro Querschnittseinheit) und umgekehrt proportional dem Elastizitätsmodul E, der ebenfalls eine Kraft pro Flächeneinheit ist, also als elastischer Widerstand des Materials bezeichnet werden kann.

licht die dauernde Spannung des Netzes. Die Spannung des elastischen Hautnetzes ist z. B. daran kenntlich, daß die durchschnittene Haut zusammenschnurrt. Aus diesen Besonderheiten des elastischen Systems geht schon hervor, daß sein Material elastisch dehnbar ist. Die elastische Faser ist in der Tat bis 100% dehnbar. Dabei ist ihr elastischer Widerstand gering, steigt aber vom Beginn der Dehnung auf das Doppelte an, $E = 3{,}8-6{,}3$ kg/cm². Bei dem großen Betrage der Formänderungen und den erheblichen Querschnitten vieler elastischen Systeme können jedoch nicht unerhebliche Beträge von Formänderungsarbeit darin gespeichert werden. Es ist das Material, dessen sich der Körper zu federnden Konstruktionen bedient.

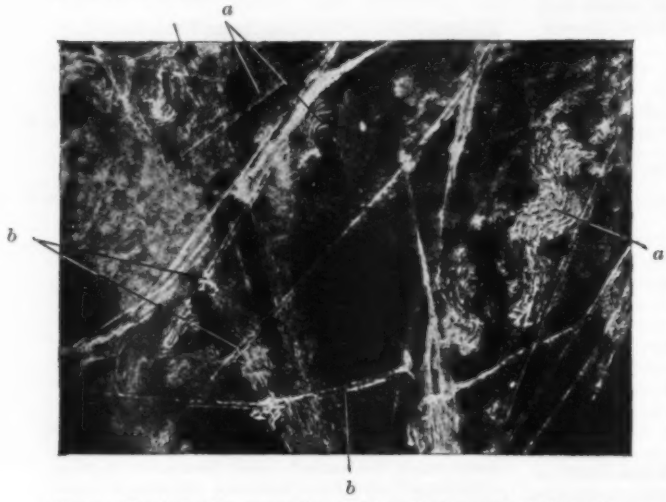


Fig. 2. Elastische Fasern aus dem frischen Bindegewebe des Menschen. Dunkelfeld. × Phot. *a* kollagene, *b* elastische Fasern, ebendaher.

Die Biegsamkeit des elastischen Materials versteht sich aus seinen elastischen Eigenschaften von selbst, jedoch auch derbe Bündel kollagener Fibrillen und Fasern sind außerordentlich biegsam. Das hängt mit dem *fibrillären Aufbau* dieser Gebilde zusammen. Wenn ein stabförmiger Körper gebogen wird, so wird er bekanntlich an der konvexen Seite gedehnt, an der konkaven gedrückt. Zwischen diesen beiden Seiten liegt die spannungslose Nullfläche, in der das Material keinerlei Formänderungen erleidet (Fig. 3). Bei einem aus dünnen, gegeneinander verschieblichen Fäden aufgebauten Stabe wandert bei der Biegung das Material von der konkaven und der konvexen Seite gegen die Nullfläche zu, der Stab flacht sich bei der Biegung ab und sein Biegungswiderstand sinkt dadurch mit der Biegung. Das gilt auch für die Sehne. Diese ist so vollkommen und fast widerstandslos biegsam, daß schon ein wenige Zentimeter langes Stück sich nicht selbst tragen kann, wenn man versucht, es aufrecht hinzustellen. Der Körper führt denn auch seine Sehnenzugübertragungen um Winkel und Biegungen herum. An unserer Hand können wir das beobachten, die Beugesehnen entspringen am Unterarm und endigen an den Fingern (Mittel- und Endglied). Bei aller Biegsamkeit setzen die Sehnen jedoch einer Längenänderung einen sehr großen Widerstand entgegen.

Die meisten unserer Körperteile sind nun von kollagenen und elastischen Fasern innig durchsetzt. Wenn alle diese Teile in so hohem Maße formbar und beweglich sind, so ist das in bezug auf die darin enthaltenen elastischen Netze ohne weiteres verständlich, dies Verhalten kann aber unmöglich durch elastische Dehnungen auch der kollagenen Fasern erklärt werden.

Nehmen wir, um diese Dinge näher zu erläutern, als erstes Beispiel unsere *Haut*. Sie folgt den Bewegungen an der Gelenkstelle, wir können sie auf der Unterlage verschieben, dabei in Falten legen usw. Ihr mechanisch wichtigster Teil ist die *Lederhaut*. In dieser befinden sich dichte und derbe elastische Netze, ihre Hauptmasse jedoch ist ein Geflecht aus ziemlich dicken kollagenen Fasern (Fig. 4). Die Formbarkeit der Lederhaut beruht nun auf der *Verschieblichkeit der Maschensysteme biegsamer kollagener Fasern*, gerade wie die Formbarkeit unserer Kleiderstoffe auf der Verschieblichkeit und Biegsamkeit der Gewebefäden beruht, ohne daß dabei die eigentlichen Gespinstfasern, Wolle, Seide, Baumwolle, wesentliche Dehnungen zu erleiden brauchen. Ist bei den kollagenen

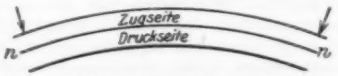


Fig. 3. Schema des gebogenen Stabes, *n*—*n* Nullfläche, ebendaher.

Fasersystemen die Verschieblichkeit der Maschen zu Ende, so setzt ein sehr erheblicher Widerstand gegen weitere Formänderungen ein. Der Widerstand des Maschensystems gegen Verschiebung jedoch ist außerordentlich gering. Es ist eingebettet in eine Eiweißlösung, die Grundsubstanz des Bindegewebes oder die Gewebeflüssigkeit, die vielleicht strecken- oder zeitweise eine sehr dünne Gallerte sein kann. Diese Grundsubstanz wirkt offenbar als Schmiermittel, denn wenn ihre Viscosität ansteigt, wird ein Formänderungswiderstand der Haut merklich. Das ist z. B. der Fall, wenn der

Körper sehr große Wasserverluste erleidet durch die Durchfälle bei der Cholera und choleraähnlichen Zuständen (Paratyphus). Eine abgehobene Hautfalte bleibt dann stehen, d. h. die Spannungen der elastischen Netze, die normalerweise die Falten alsbald wieder zum Verstreichen bringen, sind nicht imstande, den Widerstand, den die Maschensysteme infolge der eingedickten Grundsubstanz leisten, sofort zu überwinden. Allmählich gleicht sich die Falte allerdings wieder aus, denn es ist eine kennzeichnende Eigenschaft festweicher Systeme, sich gegen momentane Beanspruchung wie ein starrer Körper, gegen dauernde wie ein flüssiger zu verhalten. Die Annahme ist wohl nicht ungerechtfertigt, daß auch die Steifheit der ausgekühlten „verklamten" Finger auf einer Zustandsänderung des Schmiermittels beruht. Die Muskeln, die die Finger bewegen, liegen am Unterarm und sind vor Abkühlung geschützt. Neben

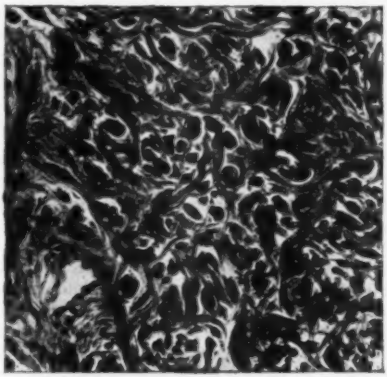


Fig. 4. Aus einem Schnitt durch die Lederhaut der Hohlhand eines 6jährigen Kindes. Man sieht die einander durchflechtenden kollagenen Fasern. × Phot. ebendaher.

der Sensibilitätsstörung der Haut ist es also eine Viscositätsänderung der Bindegewebsgrundsubstanz, die diese Steifheit hervorruft. Es ist bekannt, daß Eiweißsole und Gallerten schon innerhalb kleiner Temperaturintervalle große Änderungen der Viscosität zeigen. Weiterhin kommt auch eine beginnende Erstarrung des Fettes in Betracht.

Wenn die Haut zu Leder gegerbt wird, so verändert sich zwar die kollagene Faser erheblich, sie verliert z. B. bei der Behandlung mit Chromsäure oder Tannin ihre Doppelbrechung. Die *Anordnung* der Fasern wird jedoch nicht verändert. Wenn nun Leder besondere Erscheinungen bei der mechanischen Beanspruchung zeigt (BACH-BAUMANN, Elastizität und Festigkeit 1924, S. 112), so muß dies auf die besondere Struktur dieses Materials zurückgeführt werden. Leder ist ein Geflecht aus Fasern, dessen Verhalten bei Formänderungen unmöglich dem eines homogenen Materials ohne weiteres verglichen werden kann. Diese Struktur ist ja geradezu eine Verschieblichkeitsstruktur. Eine elastische Formänderugg des diese Struktur aufbauenden Materials tritt erst ein, nachdem die Verschieblichkeit der besonderen Struktur erschöpft ist.

Neben der Dehnbarkeit der elastischen Netze ist es also die *Verschieblichkeit kollagener Maschensysteme*, die die Beweglichkeit unserer Glieder ermöglicht. Dies gilt nicht nur für die Haut, sondern für alle Organe, vor allem auch für die Muskeln.

Der Muskel ist erfüllt von Bindegewebe, dem Perimysium internum, das sich außen auf ihm zu einer Hülle, dem Perimysium externum verdichtet. Dieses bindegewebige System macht die Bewegung des Muskels mit, d. h. es wird *mit diesem* kurz und dick und lang und dünn. Wiederum ist es die Verschieblichkeit entsprechend angeordneter kollagener Fasern, die diese Formänderung ermöglicht. Die spärlichen und dünnfaserigen elastischen Netze des Muskels haben sicherlich nichts mit den vom Muskel aufgebrachten Zugkräften zu tun, dazu sind sie viel zu schwach, ihre Bedeutung ist

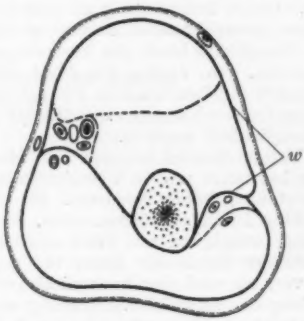


Fig. 5. Querschnitt durch den menschlichen Oberarm. *w* = Wand der Muskellage. Durchzeichnung aus BRAUS, Anatomie I.

vielmehr darin zu suchen, daß sie bei dem ständigen Hin und Her der Muskelform die Ordnung des in diesen eingebauten Bindegewebes aufrechterhalten.

Die Muskeln sind nun voneinander unabhängig beweglich, verschieblich gegeneinander und gegen die Umgebung, z. B. die Haut und den Knochen. Dies wird ermöglicht durch einen besonderen Apparat, die *Verschiebevorrichtung der Muskulatur*. Die Muskeln sind gruppenweise in sogenannte Muskellogen verpackt. Es handelt sich dabei um Röhren aus einem straff geflochtenen Bindegewebe, den Fascien. Diese Membranen sind am Knochen angeheftet (Fig. 5). Die Muskeln gleiten in diesen Röhren hin und her. Zwischen dem Muskel und der Röhre befindet sich nun keineswegs ein durchgehender Spalt wie etwa in einem Gelenk[1]), son-

[1]) Gelenke zwischen Muskeln und Sehnen und anderen Teilen sind die Schleimbeutel.

dern es findet sich darin ein sehr zartes Bindegewebe. Von diesem ganzen Apparat erhält man durch die Betrachtung von mit Konservierungsmitteln behandelten Präparaten nur eine sehr geringe, durch die von Schnitten, wie sie für die mikroskopische Untersuchung üblich sind, gar keine Vorstellung. Man muß ganz lebensfrische, möglichst noch warme Körperteile, z. B. von einem frisch getöteten Tier, betrachten. Wenn man z. B. von der lebenswarmen Extremität eines solchen Tieres ein Stück der Fascie mitsamt dem darunterliegenden Muskel glatt umgrenzt herausschneidet, so kann man die Fascie keineswegs ohne weiteres vom Muskel abheben. Man kann sie aber mit großer Leichtigkeit darauf verschieben. Dabei kommt dann an den Schnitträndern des Fascienstückes eine Art Stufenanordnung eines zarten Bindegewebes zum Vorschein. Es handelt sich also wiederum um Systeme von Bindegewebsmaschen, die der Fläche nach untereinander zusammenhängen, aber immer eins gegen das andere verschieblich sind. Das erste System hängt mit der Fascie, das letzte mit dem Perimysium zusammen. Durch Summierung an sich nicht sehr erheblicher Beweglichkeiten kommt so eine weitgehende Verschieblichkeit des Muskels gegen die Fascie heraus, ganz analog wie durch eine Folge von Gelenken mit beschränkter Beweglichkeit das Ende einer Extremität gegen den Rumpf eine sehr freie Beweglichkeit gewinnt.

Die Verschiebevorrichtungen der Muskulatur sind also besondere und in Übereinstimmung mit ihrer Leistung gebaute Apparate. Sie sind verhältnismäßig leicht zerstörbar, denn, dringt eine Verletzung, womöglich mit einer anschließenden Wundinfektion durch die Haut bis gegen den Muskel vor, so wird durchaus nicht immer bei der Heilung die Verschiebevorrichtung wiederhergestellt, sondern oft setzt sich ein derbes und wenig formbares Gewebe, eine Narbe, an dessen Stelle. Eine derartige Gewebsänderung ist überhaupt der Sinn dessen, was man im Sinne der Pathologie unter einer *Verwachsung* versteht. Im anatomischen Sinne besteht an der betreffenden Stelle meistens schon normalerweise ein geweblicher Zusammenhang, aber dieser Zusammenhang ist besonderer Art und so gebaut, daß eine Verschiebung der anatomisch verbundenen Organe gegeneinander möglich ist. Vor allem BIER hat darauf hingewiesen, daß es bei einer Heilung, einer „Restitutio ad integrum", auf eine Regeneration gerade dieser Verschiebevorrichtungen ankommt, und das ist durchaus nicht ohne weiteres zu erreichen.

Das Prinzip der verschieblichen kollagenen Maschensysteme spielt nun auch bei der *Übertragung der Muskelkräfte auf die Erfolgsorgane* eine entscheidende Rolle. Wir beschränken uns dabei auf die Erörterung des quergestreiften Muskels und lassen die sehr viel verwickelteren Einrichtungen bei der glatten Muskulatur unbesprochen. Die Frage, wie sich die quergestreifte Muskelfaser mit der Sehne verbindet, ist verschieden beantwortet worden. O. SCHULTZE glaubte nachweisen zu können, daß am Ende der Muskelfaser die Muskelfibrillen unmittelbar in Sehnenfibrillen übergehen, daß diese dann die Hülle der Muskelfaser, das Sarkolemma, durchbohren, und einen Sehnenfaden bilden. Ich bin persönlich der Meinung, daß diejenigen Untersucher recht haben, die den Übergang für eine Täuschung erklären, hervorgerufen durch besondere Bedingungen der bei der Herstellung der Präparate angewandten Methode. Das Wichtigste des Problems scheint mit jedoch zu sein, daß die Übertragung der Zugkräfte der Muskelfaser auf den mit ihr in Zusammenhang stehenden Sehnenfaden gar nicht am Ende der Muskelfaser erfolgt, sondern daß dieses Ende für die Leistung des Muskels eine sehr geringe Rolle spielt und dem sehr anpassungsfähigen Längenwachstum der Faser dient (Zuwachsende, HEIDENHAIN). Die Übertragung der Muskelkräfte erfolgt längs der ganzen Muskelfaser. Die Hülle dieser Faser, das Sarkolemma. ist nämlich keine homogene Membran, sondern ein *Gitter aus kollagenen Fibrillen*. In diesem Sarkolemma steckt die Muskelfaser wie ein mit einem Strumpf bekleidetes Bein, nur durch eine verdichtete Oberflächenschicht nach Art fast aller Zellen des Tierkörpers gegen ihre Hülle abgegrenzt. Jedermann weiß, daß, wenn man bei einem Strumpf, der den ganzen Unterschenkel bekleidet (z. B. einem Wadenstrumpf) am Fußende zieht, er sich nur um so fester um die Wade legt und keineswegs abrutscht. Diese Verschieblichkeit der Maschen ist eben die Besonderheit gestrickter Gewebe. Es gibt auch ein Spielzeug in Form einer Röhre aus Flechtwerk, dessen eines Ende über einen Finger gestülpt wird. Steckt nun eine zweite Person ihren Finger in das andere Ende, so hängen die Finger um so fester zusammen, je mehr die beiden ziehen.

Stellen wir uns nun vor, daß wir unser mit einem Wadenstrumpf bekleidetes Bein wie einen Blutegel kurz und dick und lang und dünn machen können, so sind wir imstande, durch die erstere der beiden Formänderungen auf das Ende des Strumpfes Zugkräfte zu übertragen, denn die Form des Strumpfes geht mit der des Beines mit. In dieser Weise müssen wir uns nun in der Tat das Sarkolemm und die darin steckende Muskelfaser vorstellen. Der *„Sarkolemmstrumpf"*, wie wir dieses Gebilde nennen wollen, hat dabei noch den Vorteil, an beiden Enden befestigt zu sein. In seinem Innern steckt die Muskelfaser, über deren zugespitzte Enden läuft der Strumpf in einem Faserkegel[1]) aus, der über das zugespitzte Ende des Muskelfaser hinwegzieht und hier am gehärteten Präparat Rinnen nach Art der Kanellierung einer Säule, hinterläßt. Dieser Faserkegel bildet den Sehnenfaden.

Verschiebevorrichtungen im großen sind auch die *Leibeshöhlen*. Da hier ein wirklicher Spalt zwi-

[1]) Man kann ihn mit Leichtigkeit durch geeignete Färbungen, z. B. Azocarmin-Mallory nach HEIDENHAIN *auf* dem Muskelfaserende nachweisen.

schen den gegeneinander beweglichen Organen vorhanden ist, so kann man die Leibeshöhle geradezu als ein *Gelenk zwischen den Eingeweiden und dem übrigen Körper* betrachten, das die Bewegungen von Herz, Lunge und Darm von der des übrigen Körpers unabhängig macht. Die vergleichend anatomische Betrachtung zeigt, welcher konstruktive Gewinn im Aufbau des Tierkörpers mit dieser Einrichtung erzielt ist. Bei Tieren ohne Leibeshöhle (z. B. den Strudelwürmern) wird der Darminhalt durch die Bewegung des ganzen Körpers mitbewegt. Eine eigene Darmmuskulatur fehlt und eine solche kommt erst dann zur Wirksamkeit, wenn der Darm in seiner Bewegung von der des übrigen Körpers unabhängig gemacht wird. Bei den Tieren mit echter Leibeshöhle (Coelom), z. B. den Ringelwürmern und den Wirbeltieren, ist die Körperwand vom Darm getrennt durch einen Spalt, der von einem zarten Endothel ausgekleidet ist. Eben dadurch erhalten die Wände dieses Spaltes ihre spiegelglatte Oberfläche. Der Darm steht mit dem übrigen Körper nur durch ein oder zwei Gewebeplatten in Zusammenhang und hat eine eigene Muskulatur. Es gibt nun auch Tiere, bei denen eine echte Leibeshöhle stark zurückgebildet ist, z. B. die Insekten und die Schnecken. Die erforderliche Beweglichkeit des mit einer Muskulatur versehenen Darmes wird dann durch eine Einrichtung erzielt, die sich mit der Verschiebevorrichtung der Muskulatur gegen die Muskellogenwand vergleichen läßt. Es ist wohl eine gewebliche Verbindung vorhanden, aber diese ist außerordentlich locker und so gebaut, daß sie eine ausgiebige Verschieblichkeit der verbundenen Teile gegeneinander ermöglicht.

Was die Leibeshöhle als Verschiebevorrichtung konstruktiv zu bedeuten hat, zeigen wieder Fälle, in denen sie durch einen Krankheitsprozeß verlorengegangen ist. Auch das Herz ist in einen Abschnitt der Leibeshöhle, den Herzbeutel, eingelagert. Wenn dieses Gelenk zwischen Herz und Brustwand dadurch zerstört wird, daß die Oberfläche des Herzens mit der Innenfläche des Herzbeutels verwächst, so ist der Herzmuskel gezwungen, einen beträchtlichen Teil der Brustwand bei jedem Schlage mitzubewegen. Auf die Dauer ist der Herzmuskel aber nicht dazu imstande und so führt dieser Zustand, wenn er nicht operativ behoben wird, nach längerer oder kürzerer Zeit zu einer Insuffizienz des Herzmuskels mit tödlichem Ausgang.

Louis Agricola Bauer und der Erdmagnetismus.

Von A. NIPPOLDT, Berlin-Potsdam.

Am 26. Januar d. J. feierte LOUIS AGRICOLA BAUER, der Leiter der erdmagnetischen Abteilung der Carnegie-Institution seinen sechzigsten Geburtstag. Selten dürfte ein Forscher in seinem Wissensgebiete eine so umfangreiche und großzügige Organisation ins Leben gerufen haben, wie er auf seinem Arbeitsfelde des Erdmagnetismus und der Erdelektrizität. Jch folge daher gern der freundlichen Aufforderung der Leitung dieser Zeitschrift, um auch einem weiteren Kreis naturwissenschaftlich tätiger Leser ein Bild des Wirkens und Schaffens dieses Gelehrten zu geben, einerseits als schwaches Zeichen der Verehrung seiner Mitarbeiter diesseits des Großen Wassers, andererseits, um auch den Fernerstehenden zu zeigen, welche Fülle auch sie interessierender Fragen dies scheinbar so enge Spezialgebiet umfaßt.

Zunächst einiges über den äußeren Werdegang des Jubilars! L. A. BAUER wurde am 26. Januar 1865 in Cincinnati geboren, wo er auch seine Studien erledigte und die Grade eines „Civil Engeneers" und des Magister Artium erlangte. Seine praktische Tätigkeit begann er 1887 als Rechner an der Coast und Geodetic Survey unter MENDENHALL und SCHOTT, wobei er schon vornehmlich sich dem Erdmagnetismus zuwandte. Um seine theoretischen Grundlagen zu vertiefen, bezog er die Universität Berlin und studierte hier namentlich unter v. BEZOLD, FOERSTER, FUCHS, HELMHOLTZ, KUNDT, PLANK u. a. Astronomie, Mathematik und Physik. Damals war gerade das Magnetische Observatorium in Potsdam errichtet worden, und so zeigen dessen älteste Beobachtungsbücher den Namen BAUERS als eines freiwilligen Mitarbeiters. Am 12. Januar 1895 erwarb er in Berlin den Grad eines Doktors der Philosophie mit einer Arbeit des Titels: „Beiträge zur Kenntnis des Wesens der Säkularvariation des Erdmagnetismus". Im folgenden Jahr ging er zurück an die Coast-Survey in Washington, um dort bald Leiter der neugeschaffenen Abteilung für Erdmagnetismus zu werden. Als solcher richtete er eine Anzahl neuer magnetischer Observatorien ein und begann eine magnetische Aufnahme des Staates Maryland.

So hatte er seiner gediegenen theoretischen Grundlage in rascher Zeit die praktische Eigenausbildung in den Hauptzweigen der erdmagnetischen Beobachtungsaufgaben zugefügt: der Tätigkeit am Observatorium und Arbeit im Gelände. Und nun setzt seine organisatorische Arbeit ein. Es entsteht die neue Abteilung für Erdmagnetismus an der Carnegie Institution. Nach außen bekannt wird allerdings nur die Tatsache, daß sie geschaffen und BAUER mit ihrer Leitung betraut wird; wir dürfen aber ruhig ihn uns auch als den Anreger zu dieser Neuschaffung denken. Im Gegensatz zur Coast-Survey ist die Carnegie Institution eine Privatanstalt, ja sie ist sogar statutengemäß eine internationale Anstalt, die nicht nur usamerikanische wissenschaftliche Untersuchungen vornimmt oder unterstützt, sondern auch solche anderer Staaten oder von Privatleuten. L. A. BAUER hat seine Abteilung ganz diesen Richtlinien nach verwaltet, und wenn auch in der Folge die eigenen Untersuchungen der Institution den Löwenanteil der Arbeiten ausmachen, so stehen

doch auf der anderen Seite auch zahlreiche fremde, die kräftige Unterstützung durch sie erfahren haben.

Noch vor alledem schuf BAUER das „International Journal of Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity" und damit das bisher fehlende Organ unserer Wissenschaft, in dem jeder Forscher in seiner Sprache zu Worte kommt. Es steht jetzt im 29. Jahrgang.

Es ist schwer, eine Übersicht über die Arbeiten zu geben, welche die erdmagnetische Abteilung der Carnegie Institution nunmehr in Angriff nahm, denn was sie in all ihrer Vielseitigkeit einigte, war der nach außen nicht so hervortretende einheitliche Plan und der zielbewußte Wille, wie er in der Person des Leiters ab initio vorhanden war.

Zunächst galt es, die Lücken in den Kenntnissen der Tatsachen so auszufüllen, daß theoretische Schlüsse gefaßt werden konnten, welche wirklich die ganze Erde umgreifen. So entstanden auf seine Anregung hin oder durch ihn selbst eingerichtet eine große Zahl neuer magnetischer Observatorien in den seither vernachlässigten Gebieten der Erde, namentlich auf der südlichen Halbkugel und in den Tropen. Aber sein Hauptaugenmerk war auf die Vollendung der magnetischen Vermessung der Erde gerichtet, die zu Beginn seiner Tätigkeit noch äusserst unzulänglich war und damit die Lösung der Hauptkernfragen der Theorie nicht gestattete. Vor allem boten sich hier die weiten Lücken der Ozeane, dann aber auch große Flächen innerhalb der Kontinente Asien, Afrika, Australien und Südamerika, von der Antarktis gar nicht zu reden. Man macht sich kaum ein Bild davon, wie lächerlich klein der vermessene Anteil der Erde war, auf den *allein* damals sich alle theoretischen Betrachtungen stützten.

BAUER setzte sich als erstes Ziel, die Weltmeere zu vermessen. Er erwarb ein möglichst geeignetes Fahrzeug, das den Namen „Galelee" führte, dem aber bald das eigens für erdmagnetische Zwecke gebaute, eisenfreie Segelschiff mit Hilfsmotor, die „Carnegie" folgte. Doch war es natürlich nicht mit der an sich schon organisatorisch schweren Bearbeitung der Schiffskonstruktion getan; es mußte auch ein neuartiges Instrumentarium erdacht, gebaut und erprobt werden, das auf schwankem Schiffe genügend genau arbeiten konnte. Welch' eine Fülle von Aufgaben dabei zu erledigen war, läßt sich nur ahnen. Jedenfalls wurde BAUERS Ziel voll erreicht, denn durch die Fahrten der beiden Schiffe sind alle Weltmeere magnetisch dicht durchforscht.

Daneben laufen zahlreiche Messungsreisen auf Land, teils von der Carnegie Institution allein besorgt, teils von anderen unternommen und von ihr unterstützt. Auch diese Aufgabe bot zahlreiche organisatorische Schwierigkeiten. Welcher Wechsel allein in den Beförderungsmitteln, so z. B. längs der südamerikanischen Flüsse das Motorboot, von Algier bis Timbuktu die Kamelkarawane, große Reisen quer durch Australien, durch China, nach dem kalten Norden Amerikas. Erstaunlich rasch wurden, schon im folgenden Jahre, die vorläufigen Ergebnisse dieser Reisen bekanntgegeben, was wiederum einen stetigen Ausbau des Zentralinstituts in Washington bedingte, an dem die Verarbeitung zu erledigen war.

Nachdem diese Vermessungstätigkeit soweit in regelmäßigen Gang gebracht war — also noch lange vor ihrem Abschluß — wandte sich BAUER der Prüfung der theoretischen Grundlagen zu, zunächst an Hand des alten Beobachtungsmaterials. Es entstand so die Abhandlungsreihe über „die physikalische Zerlegung des erdmagnetischen Feldes". Er sonderte aus dem Gesamtfeld das sog. homogene und das „überbleibende Feld" aus; unter ersterem ist das rechnerisch einer homogenen Magnetisierung der Erde entsprechende Feld zu verstehen. Von ihm zeigte BAUER, daß es nicht einer wirklich vorhandenen homogenen Magnetisierung sein Dasein verdankt, sondern einer andersartigen, welche von den Polen zum Äquator sich so ändert, als sei die Zentrifugalkraft der drehenden Erde von Einfluß. Er glaubte hier an einen direkten Einfluß der Rotation, während andere mehr für einen indirekten eintreten, jenen der Figur der Erde, welche ja durch diese Zentrifugalkraft ebenfalls modifiziert wird. Bei diesen Berechnungen für verschiedene Epochen entdeckte BAUER, daß der Erdmagnetismus nicht nur die bekannte Säkularvariation der Richtung seiner Achse besitzt, sondern auch die Intensität der Erdmagnetisierung zur Zeit abnimmt. Durch die neuesten Rechnungen an Hand alles jetzt vorliegenden Materials ist diese Tatsache zweifelsfrei festgestellt. BAUER spezialisierte diese Untersuchungen auch noch dahin, daß er nicht nur die innerhalb des Erdkörpers liegenden magnetischen Ursachen derart berücksichtigte, sondern auch die außerhalb gelegenen, wo diese Säkularänderungen noch viel beträchtlicher sind.

Es gibt jedoch noch einen dritten Anteil, der elektrischen Strömen äquivalent ist, welche die Erdoberfläche senkrecht durchsetzen. Ursprünglich galt dieser als ein reines Rechenergebnis oder, besser gesagt, als eine Folge unserer unzulänglichen Kenntnis von der Verteilung der erdmagnetischen Elemente über die Erde. Mit wachsendem Beobachtungsmaterial wuchs aber BAUER die Erkenntnis, daß wir es hier mit wahren Tatsachen zu tun haben: ein solcher Strom existiert. Er ist bei weitem größer, als der luftelektrische Vertikalstrom in den untersten Schichten. Es ist daher zu verstehen, daß BAUER bald dazu überging, auf seinen Vermessungsschiffen auch der Messung der luftelektrischen Größen einen immer breiteren Raum zu gewähren, und auch die hier erzielten Ergebnisse sind von großem Wert geworden. Persönlich widmete er sich nunmehr der Untersuchung des Zusammenhangs der Luftelektrizität mit dem Erdmagnetismus und der Sonnentätigkeit, eine Frage, die mehr die raschen zeitlichen Variationen betrifft, als das Dauerfeld der Erde, und zunächst mehr die Luftelektrizität als den Erdmagnetismus

an neuen Erkenntnissen bereichert; wenn auch die verhältnismäßig neuen Arbeiten noch nicht abschließend sind.

Das eigentliche Bindeglied zwischen dem Erdmagnetismus und der Luftelektrizität sind die in der Erde selbst fließenden Ströme, die Erdströme. Auch hier griff BAUER kräftig ein, indem er die sehr im Argen liegende Meßtechnik kritisch prüfte und vor allem die früher sehr stiefmütterlich behandelte vertikale Komponente des Erdstroms berücksichtigte.

Sind die gesuchten physikalischen Erklärungen für die Tatsachen des Erdmagnetismus gefunden, so erhebt sich sofort die Frage nach seiner Entstehung. Vor allem drängt sich dabei der Umstand in den Vordergrund, daß das homogene Feld nur 12° gegen die Erdachse geneigt ist. Es wäre daher möglich, daß die Quelle der Erdmagnetisierung in der Rotation der Erde zu suchen sei. So veranlaßte BAUER in der inzwischen längst eingerichteten Forschungsabteilung der Carnegie Institution die Aufnahme von Versuchen, im Laboratorium, Magnetisierung durch Rotation von Körpern verschiedenen Materials zu erzeugen. Diese Versuche stellen große Anforderungen experimenteller Natur, haben schon physikalisch sehr interessante Resultate erzielt, sind aber noch nicht abgeschlossen.

Zwischen all diese, in einer geraden Linie liegenden Arbeiten BAUERS reihen sich nun zahlreiche Beiträge über spezielle Probleme, die es ganz unmöglich ist, im einzelnen aufzuzählen. Sie alle bilden in ihrer Gesamtheit ein vorzügliches Beispiel für modernes Spezialistentum. Stets wird jede einschlägige Frage, die neu auftaucht, mit voller Kraft bearbeitet und stets werden aus allen fremden Wissensgebieten alle Kenntnisse herangeholt, welche irgend nützlich sein können: also Spezialisierung in der eigenen Neuarbeit, bei umfassendem Wissen als Arbeitsmittel.

Es ist selbstverständlich, daß ein so werktätiges Vorbild auch bei allen anderen Nationen und Fachleuten aneifernd wirken mußte. Und wenn seit Beginn unseres Jahrhunderts überall auf der Erde die erdmagnetische Forschung einen kräftigen Aufschwung genommen hat, so verdanken wir auch dies mittelbar LOUIS AGRICOLA BAUER.

Zuschriften und vorläufige Mitteilungen.

Die Gitterstruktur des Karborunds (SiC).

Die in dieser Zeitschrift vor kurzem mitgeteilte Gitterstruktur des Karborunds hat sich inzwischen als die Modifikation II (in der Baumhauerschen[1]) Bezeichnungsweise) erwiesen. Ferner ist es uns gelungen die Modifikation I zu analysieren. Diese ist trigonal mit rhomboedrischer Translationsgruppe. Die Länge der Bravaisschen Achsen beträgt:

$a = 3{,}09_5$ Å,
$c = 37{,}9_5$ Å (d. i. das $2^1/_3$fache des Wertes der II. Modifikation).

Im Bravaisschen Elementarparallelepiped liegen 15 Moleküle. Die Koordinaten der Atomschwerpunkte sind:

C : 000, $^{\cdot}00\,^{2}/_{15}$, $00\,^{5}/_{15}$, $00\,^{8}/_{15}$, $00\,^{11}/_{15}$;

5 weitere C-Atome erhalten wegen der rhomboedrischen Translationsgruppe zu obigen Werten die Zusatzkoordinaten $^2/_3$, $^1/_3$, $^1/_3$, die 5 letzten C-Atome erhalten die Zusatzkoordinaten $^1/_3$, $^2/_3$, $^2/_3$.

Si: Die sämtlichen Koordinaten der 15 C-Atome erhalten die Zusatzwerte 00 p; $p = {}^1/_{15}$.

Die *tetraedrische Anordnung* der Si und C-Atome, wie sie bei der II. Modifikation zutage trat, bleibt auch hier erhalten, sowie der kleinste Abstand Si-C = 1,90 Å. Im großen und ganzen zeigt dieses Gitter engste Verwandtschaft mit dem Gitter der II. Modifikation.

Eingehendere Mitteilung wird ebenfalls demnächst in der Zeitschr. f. Kristall. erfolgen.

München, Februar 1925. H. OTT.

[1]) BAUMHAUER, Die verschiedenen Modifikationen des Carborunds. Zeitschr. f. Kristall. 55, S. 247.

Besprechungen.

HARTMANN, MAX, **Allgemeine Biologie.** Erster Teil: Zelle, Statik, Dynamik und Stoffwechsel. Jena: Gustav Fischer 1925. VI, 262 S., 208 Abbildungen im Text und 1 Tafel. Preis 12 Goldmark.

Der Verfasser, welcher sich in jahrelangen, bedeutungsvollen Untersuchungen mit Themen der Protistenkunde und allgemeinen Zellenlehre und mit experimentellen Studien betreffend die Bedeutung der Amphimixis, die Ursachen des Todes und ähnliche Gebiete als Beobachter und als denkender Forscher in erfolgreicher Weise betätigt hat, unternimmt es im vorliegenden Werke, das gesamte Gebiet der Lebenserscheinungen, wie sie sich derzeit uns darstellen, in zusammenfassender Weise zu behandeln. Als Programm schwebt ihm vor: *die gleichmäßige Berücksichtigung* der Ergebnisse der mehr morphologisch und entwicklungsphysiologisch gerichteten biologischen Disziplinen sowie der physiologischen Forschung. Auch sollten die prinzipiellen Ergebnisse, die an Pflanzen gewonnen wurden, hinter den an Tieren erzielten nicht zurückstehen. MAX HARTMANN ist der ihm gestellten Aufgabe, welche bisher in diesem Ausmaße noch nicht in Angriff genommen war, in glücklicher Weise gerecht geworden. Fern von Häufung unübersichtlichen Details gibt er uns die großen Grundzüge der Lebenserscheinungen. Seine Darstellung ist stets klar und von edler Würde, welche der Bedeutung des Stoffes angemessen ist. Er betont das Wichtige. Wir bleiben niemals im Zweifel über seine Stellungnahme zu den vorliegenden Problemen und erkennen stets das Bestreben nach selbständiger, vertiefter Erfassung. In gleicher Weise sucht er bei Behandlung der Lebenserscheinungen und dem Versuche, sie einer Erklärung näherzuführen, „blinden Optimismus" zu vermeiden, ohne in „unfruchtbaren Skeptizismus" zu verfallen.

Das Werk wird mit erkenntnistheoretischen Betrachtungen eingeleitet, welche die Stellung der Biologie im System der Naturwissenschaften und die Methodologie der biologischen Wissenschaften betreffen und zu einer Erörterung über den Begriff und Umfang

der Biologie hinüberführen. Wenngleich die erkenntnistheoretische Begründung der Biologie als Wissenschaft auf den Schluß des Werkes verwiesen wird, so wird doch schon einleitend die Frage erörtert, inwieweit der Biologie „nomothetischer Charakter" im Sinne WINDELBANDS zukommt, d. h. inwieweit die Möglichkeit vorliegt, die hier zu behandelnden Erscheinungen den allgemeinen Gesetzen der Physik unterzuordnen und inwieweit ihr andererseits ein historisch-idiographischer Charakter anhaftet. Es wird in sehr beachtenswerten Erörterungen der Unterschied zwischen reiner oder generalisierender Induktion (B. BAUCH) und exakter Induktion behandelt, welch letztere die eigentlich induktive oder analytische Methode im Sinne GALILEIS darstellt. Es erfreut, bei diesem Anlasse den hochverehrten Altmeister philosophischer Forschung, den jüngstverstorbenen Denker A. RIEHL zu Worte kommen zu sehen. Nicht feierlicher konnte das ganze Gebiet eingeleitet werden.

Ein allgemeiner Überblick über die Vorgänge, die wir an den lebenden Körpern beobachten, führt zu einer vorläufigen Definition der Lebenserscheinungen (S. 13). Das ganze Gebiet gliedert sich naturgemäß in drei Gruppen von Vorgängen: 1. Der Stoff- und Energiewechsel, 2. Die Reizerscheinungen und 3. der Formwechsel. Vorausgeschickt wird ein Abschnitt über die Zelle als Grundelement des Lebens und noch zwei weitere herausgehobene Abschnitte, in denen die Statik und Dynamik betrachtet werden. Diese drei ersten Abschnitte und das Kapitel über den Stoffwechsel finden wir in dem vorliegenden ersten Teile des Werkes behandelt. Der zweite Teil wird die Erscheinungen des Formwechsels (Wachstum, Ontogenie, Fortpflanzung, Tod, Befruchtung, Sexualität, Vererbung, Variation usw.), sowie die Reizerscheinungen umfassen. Am Schlusse wird ein Literaturverzeichnis und ein Register gegeben werden.

Der 1. Abschnitt über die *Zelle* wird mit einem Lieblingsgedanken MAX HARTMANNS, mit der von SACHS begründeten Scheidung von Zelle und Energide eingeleitet. Es folgt: Allgemeines über das Protoplasma, seine Chemie und seinen Aggregatzustand, wobei die verdienstvollen Untersuchungen RHUMBLERS die Leitmotive abgeben, eine Übersicht über den kolloidalen Zustand, über Erscheinungen der Quellung und die lyotropen Reihen, sowie schließlich über die Erscheinungen der Osmose, welche Stoffaufnahme und -abgabe bei Zellen beherrschen. Mancher wird vielleicht in dem glücklich gefaßten und kritisch durchdachten Kapitel über „Feinstruktur des Protoplasmas" eine kurze Erwähnung der Nägelischen Micellarhypothese vermissen, zu welcher neuere Ergebnisse der Kolloidchemie uns möglicherweise zurückzuführen scheinen. Man liest mit Vergnügen die Abschnitte über Kernstrukturen und sonstige Zellbestandteile, in denen vielfach die von M. HARTMANN begründete Scheidung einer generativen und lokomotorischen Komponente anklingt. Die Kapitel über die scheinbar kernlosen Zellen der Bakterien und Cyanophyceen, über Chromidien, Chromatophoren und das Centrosom ergänzen das Bild der Morphologie der Zelle in erwünschter Weise.

Der 2. Abschnitt: *Statik*, behandelt zunächst äußere und innere formbildende Organellen. Hier werden die Untersuchungen RHUMBLERS über Gehäusebildung in gerechtfertigter Weise herangezogen, während bezüglich innerer statischer Organellen die Untersuchungen KOLTZOFFS und seiner Schüler von Bedeutung sind. Die Statik komplexer vielzelliger Systeme wird an dem Beispiele des mechanischen Systems der höheren Pflanzen im Anschlusse an SCHWENDENER, HABERLANDT u. a. erörtert.

Der 3. Abschnitt: *Dynamik*, bringt eine sehr geglückte Darstellung der verschiedenen Arten von Bewegungserscheinungen. Die verschiedenen Formen der Pseudopodien- oder amöboider Bewegung, zu deren Kenntnis vor allem RHUMBLER und JENNINGS, aber auch VERWORN, DELLINGER, GIERSBERG u. a. beigetragen haben, können durch Änderung der Oberflächenspannung erklärt werden. Die gleiche Erklärungsmöglichkeit liegt auch für die Geißel- und Flimmerbewegung vor, für welche Formen die neueren schönen Untersuchungen METZNERS im Vordergrunde stehen; hinsichtlich der Entstehung der Geißeln und Cilien wird die bekannte Lenhossek-Henneguysche Theorie eingehend und kritisch erörtert. Für das Verständnis der Myoneme bei Infusorien sind die Untersuchungen KOLTZOFFS und seines Schülers ROSKIN maßgebend. Uns interessiert vor allem das Kapitel, in welchem über die neueren Ergebnisse hinsichtlich der Kontraktion der quergestreiften Muskelfaser berichtet wird. Die Studien von HILL [illegible] MEYERHOFF, welche sich gegenseitig stützen, führe[illegible]u einem einheitlichen Bilde der chemischen und energetischen Vorgänge der Muskelkontraktion, welches als Vorstufe einer künftigen Theorie dieses Prozesses betrachtet werden kann. Die Hoffnung, daß durch Ausdehnung der Versuche auf glatte Muskelzellen und Myoneme der Anschluß an die von KOLTZOFF entwickelten Vorstellungen und hiermit ein einheitliches Prinzip für alle aktiven Bewegungserscheinungen gewonnen werden kann, stellt derzeit nur ein Pium Desiderium dar.

Der 4. Abschnitt: *Stoffwechsel*, mit welchem der vorliegende erste Teil abschließt, bringt gewissermaßen die Krönung des ganzen Gebäudes. Sehen wir uns doch bei Betrachtung der Lebenserscheinungen in letzter Linie stets auf den Chemismus der Vorgänge verwiesen. Es entspricht der Wichtigkeit und Bedeutung des vorliegenden Gegenstandes, wenn einzelne Kapitel dieses Abschnittes eine ausführlichere Behandlung finden. Hinsichtlich der Gliederung des Stoffes hat MAX HARTMANN an der von PFEFFER aufgestellten und nur theoretisch durchführbaren Scheidung in Baustoffwechsel und Betriebsstoffwechsel festgehalten. Was den Baustoffwechsel anbelangt, so interessiert uns in erster Linie die Produktion organischer Substanz aus anorganischem Material unter dem Einflusse des Lichtes, wie sie uns in der grünen Pflanze entgegentritt. Wir werden dem Verfasser Dank wissen, daß er diesen Vorgang nach dem neuesten Stande der Forschung und unter Berücksichtigung aller hier in Betracht kommenden Faktoren in glücklicher Weise zusammengefaßt hat. Was den Betriebsstoffwechsel anbelangt, so werden die Untersuchungen WARBURGS, welche auf Grund eines umfassenden Materials zu einer wohldurchdachten Theorie der Atmung geführt haben, eingehend behandelt und in den Vordergrund gestellt. Der Abschnitt schließt mit einer klaren und glücklichen Darstellung der Anaërobiose, des Energiegewinns aus Gährungsvorgängen.

Wir haben mit Absicht gelegentlich auf die Gewährsmänner verwiesen, auf deren Forschungen sich der Verfasser bei einzelnen wichtigeren Kapiteln stützt, um ihre Auffassung „ohne Bedenken in den Vordergrund zu stellen." Was wir nicht wiedergeben konnten, ist die Fülle und Reichhaltigkeit des wohlgegliederten und gut beherrschten stofflichen Materials. Fragen der Biologie verlocken nicht selten zu blütenreicher, rhetorischer Behandlung. Dem ist gegenüberzustellen der wohltuende Eindruck strenger Sachlichkeit, der

dem Buche MAX HARTMANNS anhaftet. 'Ehrlichkeit des Strebens führt zu Erfolg.

K. HEIDER, Berlin.

SZYMONOWICZ, L., **Lehrbuch der Histologie** und der mikroskopischen Anatomie mit besonderer Berücksichtigung des menschlichen Körpers einschließlich der mikroskopischen Technik. Fünfte, verbesserte Auflage, bearbeitet von SZYMONOWICZ und KRAUSE. Leipzig: C. Kabitzsch 1924. XI, 579 S., 422 Abbildungen im Text und auf 102 meist farbigen Tafeln. Preis geh. 19,20, geb. 22,20 Goldmark.

Schon die rasche Aufeinanderfolge der letzten Auflagen beweist, daß sich das Lehrbuch der Histologie von SZYMONOWICZ seiner alten Beliebtheit weiter erfreut, trotzdem ihm in den letzten Jahren durch die Herausgabe zahlreicher guter Histologien starke Konkurrenten entstanden waren. Der flüssig geschriebene klare Text, dessen Verständnis durch die guten Textabbildungen und Tafeln stark vereinfacht wird, hat dem Buch unter den Studierenden eine weite Verbreitung verschafft, aber auch für den Unterricht und bei der wissenschaftlichen Arbeit leistet es gute Dienste, wenn man sich über den augenblicklichen Stand histologischer Forschung orientieren will. Sehr angenehm ist die klare, persönliche Stellungnahme der Autoren zu den verschiedenen Fragen, die sie aber nicht hindert, auch gegenteilige Ansichten zu berücksichtigen.

Gegenüber den letzten Auflagen hat das Buch durch teilweise Neugestaltung des Textes und Zufügung zahlreicher guter Bildtafeln wieder eine erhebliche Verbesserung erfahren.

Es sei gestattet einige Wünsche für spätere Neuauflagen zu äußern.

Die moderne Entwicklung der Kolloidchemie hat gezeigt, daß von den alten Theorien der Protoplasmastruktur BÜTSCHLIS Wabentheorie die größte Bedeutung zukommt (vgl. PETERSEN, Histologie). Vielleicht wäre die größere Bedeutung dieser Theorie durch andere Einordnung und besondere Betonung ihres heuristischen Wertes etwas stärker zu kennzeichnen.

Die mikroskopischen Grundlagen der Lebensäußerungen der Zellen erfahren auf S. 25ff. im Petitdruck eine sehr kurze Behandlung, welche auch in dieser knappen Übersicht der modernen Weiterentwicklung dieses Gebietes nicht mehr ganz gerecht wird. Außer der zitierten Literatur, die ein Einarbeiten in diesen Stoff gestattet, wäre doch unbedingt noch die „Allgemeine Physiologie" von TSCHERMAK und der zweite Abschnitt der „Histologie und mikroskopische Anatomie" von PETERSEN zu nennen.

In dem Teil des Buches, der die mikroskopische Anatomie der Organe umfaßt, vermißt man in den Abschnitten „Milz und Lymphknoten" eine Berücksichtigung der Arbeiten der Haidenhainschen Schule. Das alte Lymphknotenschema ließe sich durch das bessere Haidenhainsche Schema ersetzen.

Die Anwendung der Mitochondrienforschung auf die mikroskopische Anatomie der Schilddrüse und anderen inkretorischen Drüsen, wie sie in neuester Zeit besonders in einer Reihe amerikanischer und japanischer Arbeiten zum Ausdruck kommt, würde eine Bereicherung des betreffenden Abschnittes darstellen.

Beim Skelettsystem ist die Berücksichtigung des Zusammenhanges von Form und Funktion doch so wesentlich, daß man sie nur ungern missen will.

Die Darstellung vom Bau des Mikroskopes ist gegen die dritte Auflage erweitert und verbessert. Bei der Unkenntnis, die meist bei den Studierenden über den Bau dieses Instrumentes besteht, wäre eine noch ausführlichere Darstellung doch wohl dem Hinweis auf Spezialliteratur vorzuziehen. Es ist auch aus didaktischen Gründen erwünscht, die Lehre vom Mikroskop nicht erst im Anhang, zusammen mit den Untersuchungsmethoden, zu bringen. Bei diesen letzteren kommen die Untersuchung des lebenden und überlebenden Objektes sowie die Vitalfärbung etwas zu kurz.

Von den vorstehenden Anregungen läßt sich vielleicht die eine oder andere bei einer Neuauflage berücksichtigen.

Der Verlag hat das Lehrbuch in Textdruck und Bildern sehr schön ausgestattet, und der Preis des Buches ist sehr mäßig angesetzt, so daß auch die Mehrzahl der Studenten die lohnende Ausgabe wird aufwenden können. WERNER SCHULZE, Würzburg.

DIXON, H. H., **The transpiration stream.** London: University of London press 1924. 8o S. Preis geb. 2 s 6 d.

DIXON, der Hauptschöpfer der Kohäsionstheorie des Saftsteigens in den Bäumen, hat vor einem Jahre an der Universität London auf Einladung des Senats drei Vorlesungen über den „Transpirationsstrom" in den höheren Pflanzen gehalten. Diese Vorlesungen sind jetzt in einem hübsch ausgestatteten Bändchen veröffentlicht und zeigen den Autor in ihrer, entsprechend dem besonderen Anlaß, besonders fein geschliffenen Form als Stilisten von einer neuen Seite. Die erste Vorlesung behandelt die Mechanik der Wasserbewegung in den leblosen Leitbahnen und bespricht die seit 1914, seit der Veröffentlichung einer zusammenfassenden Darstellung des Saftsteigeproblems durch D., erschienene Literatur, nämlich die Arbeiten des Referenten und seiner Schüler, die für die Kohäsionstheorie eintreten, und die Beiträge von URSPRUNG und NORDHAUSEN, die gegen D. Stellung nehmen. Die zweite Vorlesung beschäftigt sich mit der mutmaßlichen Funktion lebender Zellen bei der Wasserhebung. Hier wird ausführlich das Buch des indischen Autors J. C. BOSE besprochen, das eben in deutscher Übersetzung erschienen ist (von E. PRINGSHEIM, bei G. Fischer, Jena); von den rhythmischen Pulsationen, die BOSE in der Rinde lebender Stämme gefunden haben will, kann D. mit BOSES Apparaturen nichts entdecken. Weiter werden die Untersuchungen von URSPRUNG und BLUM über die Saugkraft lebender Zellen gewürdigt. Ein abschließendes Urteil über die Tätigkeit der lebenden Zellen wagt der Verf. noch nicht. Die dritte Vorlesung berichtet über vor kurzem veröffentlichte Studien des Verf. zu verwandten Fragen. Entgegen der bisher geltenden Schulmeinung, daß die organischen Stoffe durch die lebenden Siebröhren aus den Blättern in den Stamm abgeleitet werden, vertritt D. auf Grund morphologischer und experimenteller Daten die Ansicht, daß es die toten Gefäßröhren sind, die nicht bloß Wasser und Bodensalze von unten nach oben leiten, sondern auch organisches Material nach allen Richtungen durch den Pflanzenkörper befördern. O. RENNER, Jena.

Botanische Mitteilungen.

Entwicklung und verwandtschaftliche Stellung von Graphiola Phoenicis. Wiewohl die zu den niedersten Basidiomyceten gehörige Pilzgattung Graphiola schon verschiedentlich in der Literatur behandelt worden ist, fehlt es bislang doch noch an einer genaueren cytologischen Erforschung ihrer Entwicklungsgeschichte. Hier setzt eine Arbeit von KILLIAN ein, welche die auf Blättern der Dattelpalme parasitisch auftretende Art G. Phoenicis zum Gegenstand hat (Rev. gén. d. bot. **36**. 1924). Danach gestaltet sich die Entwicklung folgendermaßen: wenn sich das im Innern des Blattgewebes lebende Mycel zur Vermehrung anschickt, dann bildet es an der Blattoberfläche einen halbkugeligen Fruchtkörper, der aus einer äußeren und inneren Wandschicht sowie aus einem zentralen Plektenchym besteht. Wie die Zellen des Infektionsgewebes, so sind zunächst auch diejenigen des gesamten Fruchtkörpers einkernig: sie gehören der *Haplophase* des Pilzes an. Sehr bald aber gehen die Zellen am Grunde des zentralen Plektenchyms, die sich palisadenartig nebeneinander lagern, in den mehrkernigen Zustand über: der ursprünglich einzige Kern teilt sich wiederholt, und die Teilkerne sind paarweise einander zugeordnet, was darauf hindeutet, daß nach der ersten Teilung regelmäßig konjugierte Teilung stattgefunden hat. Indem diese Hyphen sich nun von der Spitze aus fortschreitend septieren, werden in rosenkranzartigen Ketten Sporen abgeschnürt, die je eines der Kernpaare enthalten. Die hier geschilderten Vorgänge charakterisieren den Übergang von der Haplophase in die *Diplophase*, die also ohne Kopulationsakt eingeleitet wird. Das weitere Schicksal der Sporen ist nun folgendes: die beiden Kerne verschmelzen miteinander und der so entstandene diploide Kern tritt sofort in erneute Teilung und die einzelnen Teilkerne wandern in die aus der Oberfläche der Sporen hervorsprossenden Sporidien. Aber auch damit ist das Schlußglied noch nicht erreicht, vielmehr bilden die Sporidien eine Keimhyphe, an der einzelne Conidien abgeschnürt werden; diese Conidien lösen sich los und geben auf dem Wege der Sprossung neuen Conidien das Leben, die als staubartiges Pulver den sich nach oben öffnenden Fruchtkörper erfüllen. Wir haben also einen Fall der bei den Pilzen so häufigen potenzierten Sporenbildung vor uns. Überblickt man den hier geschilderten Entwicklungsgang, dann ergeben sich sehr auffällige Beziehungen einmal zu den höheren Ustilagineen (Brandpilzen), die schon zu der Ausbildung eines deutlich differenzierten Fruchtkörpers geschritten sind, dann aber auch zu den primitiven Uredineen (Rostpilzen), die noch keinen Wirtswechsel und keine Differenzierung in Frühjahr-Sommer- und Herbstsporen aufweisen und deren Äzidienlager in vieler Hinsicht den Fruchtkörpern von Graphiola gleichzusetzen sind. Indessen sind die Gründe, die für eine Anreihung an die Brandpilze sprechen, von höherem Gewicht. Danach würde es sich um einen Urtilagineentypus handeln, der zu apogamer Entwicklung übergegangen ist. Das ist indessen keineswegs ohne Analogie. Auch innerhalb der Gattung Ustilago selbst ist eine immer fortschreitende Reduktion der Sexualität zu verzeichnen. Wir haben Arten vor uns, bei denen die Sporidien miteinander kopulieren und damit schon sehr früh die Diplophase einleiten, Arten, bei denen im Infektionsmycel vor der Sporenbildung vegetative Hyphenzellen miteinander verschmelzen, und schließlich solche, bei denen derartige Kopulationsvorgänge vollständig fehlen. Hier wäre dann das Verhalten von Graphiola anzureihen, wo die letzte Hindeutung auf ehemals vorhandene Sexualität darin besteht, daß Paarkerne, die durch Teilung eines einzigen Kernes in einer Zelle entstanden sind, nach mehrfacher konjugierter Teilung miteinander verschmelzen. Es sind das phylogenetische Reduktionstendenzen, wie sie uns innerhalb des Systems der Pilze an verschiedenen Stellen in ähnlicher Form begegnen.

Reizleitung im Sproß und in den Blättern von Mimosa pudica. RICCA hat vor wenigen Jahren Versuche bekanntgegeben, die zu dem sehr aufsehenerregenden Ergebnis führten, daß der durch Ansengen der Blättchen hervorgerufene Wundreiz in den Sprossen der Sinnpflanze auch dann weitergeleitet werden kann, wenn diese Sprosse durchschnitten und die beiden Schnittflächen durch eine wassergefüllte Capillare miteinander in Verbindung gesetzt werden. Durch Variation der Versuchsbedingungen gelangte RICCA zu der Auffassung, daß die Reizleitung nicht etwa rein physikalisch auf hydrostatischem Wege erfolgt — eine Auffassung, die bis dahin in der Literatur vertreten war — daß vielmehr eine Weitergabe von Wundstoffen angenommen werden muß. Soweit diese Ausbreitungswelle reicht, soweit treten auch nicht direkt gereizte Blätter in Reaktion ein, d. h., sie zeigen das charakteristische Zusammenklappen. Tatsächlich konnte RICCA dartun, daß auch das Eintauchen von abgeschnittenen Sprossen, deren Blätter sich von diesem Eingriff wieder erholt haben, in Wundextrakt genügt, um eine erneute Reaktion zu erzielen. Die Versuche von RICCA haben eine wechselnde Beurteilung erfahren. JOST schreibt in seiner neuen Auflage der Physiologie: „Der Grundversuch RICCAS konnte von LIESKE nicht bestätigt werden, und es ist nicht abzusehen, wie solche Stoffe mit einer der Reizleitung entsprechenden Geschwindigkeit in den Gefäßbahnen sich bewegen sollten." Auch SEIDEL gelangte in einer Nachuntersuchung (Beitr. z. allg. Bot. **2**. 1923) zu einer ziemlich ablehnenden Stellung und kehrt im wesentlichen zu der älteren Auffassung zurück. Inzwischen mehren sich aber die Angaben, die für RICCA sprechen. Das gilt insbesondere von einer sehr wertvollen Arbeit von SNOW [Proc. of the roy. soc. of London (B.) **96**. 1924], die besonders deswegen in die Wagschale fällt, weil sie in den Tropen, also unter viel günstigeren Versuchsbedingungen angestellt wurde. Im Gegensatz zu RICCA arbeitete SNOW nicht mit Mimosa Spegazzini, sondern mit M. pudica. Es gelang ihm, an diesem Objekt alle Grundversuche von RICCA zu bestätigen, darüber hinaus aber auch das Problem in wesentlichen Punkten weiterzuführen. Übereinstimmend mit RICCA fand SNOW, daß für die Leitung im Sproß fast ausschließlich das Gefäßsystem in Frage kommt, und es ist offenbar der Transpirationsstrom, der die Reizstoffe mit sich führt. Dieser Transpirationsstrom erfüllt nach den zahlenmäßigen Angaben tatsächlich die Bedingungen, die man vom Standpunkt der Reizleitungsgeschwindigkeit an ihn stellen mußte. SNOW bestimmte die Aufstieggeschwindigkeit von Farblösungen und fand im Maximum 18,5 cm pro Minute, das sind ca. 11 m pro Stunde. Es sind dies die höchsten überhaupt gemessenen Werte. Das bislang beobachtete Maximum war 6 m pro Stunde bei Kürbisgewächsen. Als höchste Reizleitungsgeschwindigkeit in akropetaler Richtung wurde 15 m pro Minute gefunden, ein Betrag, der also hinter dem des Saftsteigens zurückbleibt. Nun wandert ja der Reiz — freilich mit geringerer Geschwindigkeit — auch in basa-

ler Richtung, aber die Experimente mit Farblösungen zeigten, daß dasselbe auch von dem Saftstrome gilt, und auch hier sind die Zahlenwerte mit der Theorie vereinbar. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß alle Momente, welche den Saftstrom hemmen, auch die Reizleitungsgeschwindigkeit herabsetzen: so sind im dampfgesättigten Raum Saftanstieg und Reizleitung in gleicher Weise verlangsamt, und wenn man bei abgeschnittenen Sprossen den Saftanstieg dadurch unterbindet, daß man die Schnittfläche mit Vaseline verklebt, dann bleibt auch die Reizleitung aus. Alle diese Versuche beziehen sich auf die Mimosasprosse. Bei den Blattstielen dagegen liegen durchaus andersartige Verhältnisse vor. Hier erfolgt die Leitung, wie schon HERBERT zeigte, in erster Linie im Phloem, und hier besteht keine zwangsmäßige Abhängigkeit vom Transpirationsstrom, wenngleich dieser mitwirken kann. Aber der „Phloemmechanismus" ist allein ausreichend, und auch im dampfgesättigten Raum zeigt die Reizleitung keine Einschränkung. Wie sich hier im einzelnen die Vorgänge abspielen, ist noch nicht klargestellt. Hier besteht nach wie vor die Schwierigkeit, daß im Phloem die Reizstoffe so rasch wandern können. Nach den Beobachtungen von SNOW stellt sich also die Reizleitung bei Mimosa als recht komplizierter Prozeß dar, der sich streckenweise im Phloem, streckenweise im Xylem vollzieht, wobei dann eine entsprechende Umschaltung der Reizstoffe stattfinden muß.

Über die hormonale Wirkung der Organspitze bei der geotropischen Krümmung. Es wurde früher an dieser Stelle über Versuche von SNOW berichtet, aus denen hervorgeht, daß horizontal gelegte Wurzelstümpfe von Vicia Faba (Saubohne), die an sich keine abwärts gerichtete positiv-geotropische Reaktion vollziehen, zu einer solchen veranlaßt werden können, wenn man ihnen — ebenfalls in horizontaler Lage — eine Wurzelspitze mit Gelatine anfügt. Desgleichen fanden Experimente von STARK Erwähnung, bei denen horizontal exponierte Koleoptilstümpfe von Gramineen ebenfalls eine Förderung ihrer hier aufwärts gerichteten negativ-geotropischen Reaktionen erfuhren durch entsprechende Anfügung der Koleoptilspitze. In beiden Fällen geht also ein dirigierender Einfluß von der Spitze aus, und da dieser über die Schnittfläche hinweggeleitet wird, so muß die Übertragung mit der Diffusion bestimmter Reizstoffe in Zusammenhang gebracht werden. Über sehr interessante neue Beobachtungen berichtet nun CHOLODNY (Ber. deut. bot. Ges. **42**. 1924). CHOLODNY legte dekapitierte Wurzeln von MAGS (Zea Mays) horizontal, die wie die Viciawurzeln an sich in diesem Zustande nicht reagieren und versah sie nicht mit Wurzel-, sondern mit Koleoptilspitzen. Die Wurzelspitzen krümmten sich nun so schön abwärts, wie wenn sie mit ihrer Spitze in *normalem* Zusammenhang wären. Die horizontal exponierte *negativ* geotropische Koleoptilspitze veranlaßt also die Wurzelstümpfe zu einer *positiv* geotropischen Reaktion und was die von ihr ausgehenden Reizstoffe bewirken, das hängt von dem spezifischen Gepräge des Aufnahmeorgans ab: ist es ein Koleoptilstumpf, dann reagiert er negativ, ist es ein Wurzelstumpf, dann krümmt er sich positiv geotropisch. Daß die Reizstoffe hier nicht spezifisch sind, das geht aus der überraschenden Tatsache hervor, daß auch Lupinenstümpfe durch Zeakoleoptilspitzen zu einer entsprechenden Reaktion veranlaßt werden können. Auf die theoretischen Vorstellungen, die CHOLODNY an seine Versuche knüpft, soll nicht eingegangen werden, da hier erst weitere Detailarbeit erforderlich ist, um zu einem klaren Bild zu gelangen.

Die Genese der Stärke in den Zerealien. Um die Entwicklungsetappen, welche die Kohlenhydrate bis zur Ablagerung von Stärke in den Getreidekörnern durchlaufen, in ihren Einzelheiten klarzustellen, schlägt BELVAL (Rev. gén. d. bot. **36**. 1924) ein vergleichendes Verfahren ein: Blätter, Sprosse und Ähren in verschiedenen Alterszuständen werden einer möglichst genauen quantitativen und qualitativen Analyse ihres Kohlenhydratgehalts unterzogen, um von dieser Grundlage aus eine Vorstellung von der Art der sich abspielenden Metamorphosen zu gewinnen. Es ergab sich auf diese Weise folgendes Bild: Die Kohlenhydrate wandern als Hexosen von den Blättern in den Sproß. Dort werden sie z. T. verbraucht, z. T. aber vorübergehend bis zur Bildung der Ähren abgelagert. Später wandern sie dann in Form einfacher Zucker in die jungen Körner ein. Im einzelnen ergeben sich aber für die verschiedenen Getreidearten stärkere Differenzen. Beim Mais, dem — wie übrigens auch dem Weizen — in den Blättern die Stärke normalerweise fehlt, sammeln sich im Sproß die Kohlenhydrate nur in Gestalt von Saccharose, Glucose und Fructose an; die Sprosse der übrigen untersuchten Zerealien (Weizen, Hafer, Roggen, Gerste) sind durch den Besitz der komplizierteren Lävulosane gekennzeichnet. Dieser Kontrast verschärft sich noch in den Getreidekörnern. Die Lävulosane können hier bis 35% des Trockengewichts ausmachen. BELVAL betrachtet sie hier nicht als Vorstufen der Stärkebildung, vielmehr „comme une réserve transitoire, importante uniquement dans le grain jeune". Ihre Bedeutung soll hier darauf beruhen, daß durch die Polymerisation der osmotische Wert herabgesetzt wird. Als wichtigste Tatsache ist zu unterstreichen, daß bei keiner Getreidegattung in Sproß und Ähren Dextrine festgestellt wurden, die von verschiedener Seite als notwendige Durchgangsstadien zur Stärkebildung angesprochen werden. Daraus leitet BELVAL den wichtigen Schluß ab: „Il est tout illusoire de calquer les processus de synthèse sur les phénomènes d'hydrolyse et d'imaginer que la plante est obligée, lors qu'elle condense le glucose à l'état d'amidon, d'en passer par les intermédiaires, maltose et dextrines, qui apparaissent lors de la dégradation de la matière amylacées sous l'action de la diastase."

Cytologische und genetische Studien bei wichtigen Getreidearten. Über sehr beachtenswerte cytologische und genetische Untersuchungen an Zerealien berichtet KIHARA (Mem. Coll. Science Kyot. Imp. Univ., Ser. B 1. 1924). In den Kreis der Betrachtung wurden die Gattungen Aegilops, Avena (Hafer), Hordeum (Gerste), Secale (Roggen) und Triticum (Weizen) gezogen. Die genaue Analyse der Kernteilungsbilder ergab für die haploiden Chromosomengarnituren folgende Zahlenwerte: Avena: x = 7 oder 14 oder 21, Triticum x = 7 oder 14 oder 21, Hordeum: x = 7, Secale: x = 7 (oder selten 8) und Aegilops: x = 14. Wie man sieht, gruppieren sich die Werte um 7 oder ein Mehrfaches von 7. Der seltene Ausnahmewert 8 bei Secale wird im nächsten Referat besprochen. Bemerkenswert ist, daß innerhalb der Gattungen Avena und Secale keine Einheitlichkeit besteht. Beide Male treten Arten mit 7, 14 oder 21 Chromosomen auf. Es ist nun von ungemeiner Bedeutung, daß innerhalb der *phylogenetisch einheitlichen* Artengruppen Übereinstimmung herrscht. Das sei hier nur am Weizen demonstriert. Man unterscheidet da die Einkorn-, Emmer- und Dinkelreihe. Nun verfügt die Einkornreihe (T. aigilopoides, T. mono-

coccum) über 7, die Emmerreihe (T. dicoccoides, T. dicoccum, T. durum, T. turgidum und T. polonicum) über 14 und die Dinkelreihe (T. spelta, T. compactum und T. vulgare) über 21 Chromosomen. Offenbar ist die phylogenetische Herausdifferenzierung dieser Etappen von einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung der Chromosomengarnituren begleitet gewesen. Interessant sind nun weiterhin die Befunde an Triticumbastarden. Durch Kreuzung von Formen aus der Emmer- mit solchen der Dinkelreihe (durum × vulgare, polonicum × Spelta, turgidum × Compactum usw.) erhält man 35-zählige Chromosomensätze (14 + 21), d. h. *pentaploide*, wenn man 7zählige als Einfachsatz rechnet. Untersucht man die Pollentatradenteilung solcher pentaploiden Formen, dann ergibt sich, daß sich 14 von den Dinkelchromosomen mit den 14 Emmerchromosomen paaren, d. h. daß 14 bivalente Chromosomen entstehen, die bei der Teilung ungespalten auseinandertreten, eine Tatsache, die auf die hohe Affinität der Emmer- und Dinkelchromosome hindeutet. Die sieben restlichen Dinkelchromosome, die keinen Partner finden, machen alle eine Längsteilung durch, und die Spalthälften verteilen sich gleichmäßig nach den beiden Spindelpolen. In der anschließenden homoeotypischen Teilung spalten sich die bivalenten 14 Chromosome längs, die 7 univalenten bleiben ungeteilt und verteilen sich nach dem Zerfall nach den Spindelpolen. Jede der 4 Pollentetraden erhält also 14 + i Chromosome, wobei i zwischen o und 7 schwankt. Entsprechend verlaufen die Teilungen bei der Tetradenbildung in der Samenanlage. Verfolgt man das Verhalten der Bastarde an der F_1- bis zu der F_5-Generation weiter, dann ergibt sich, daß die Chromosomengarnituren einer ständigen Verschiebung unterliegen. Man kann eine Vermehrungs- und eine Verminderungsreihe unterscheiden. Die Verminderungsreihe endet mit einem Chromosomenbestand von 28, der also dem diploiden Emmerbestand entspricht, die Vermehrungsreihe mit einem solchen von 42, d. h. dem diploiden Dinkelbestand, d. h. die univalenten Chromosome werden entweder ganz ausgeschaltet oder so lange vermehrt, bis jedes einen entsprechenden Partner gefunden hat. Tatsächlich ist im letzten Falle die Zahl der bivalenten Paare auf 28 angewachsen. Bei dieser Herausdifferenzierung der beiden Endglieder spielt die mangelnde Fertilität der ungeeigneten Kombinationen eine Rolle; mit der Annäherung an den Endzustand nimmt die Fertilität der Bastarde ständig zu. Bei Erreichung des Endzustandes bleibt die Chromosomenzahl weiterhin konstant. Es ist von hoher Bedeutung, daß die 28-chromosomigen Schlußglieder habituell fast völlig mit dem Emmer, die 42-chromosomigen fast völlig mit dem Dinkel übereinstimmen. In der Vermehrungsreihe wurde übrigens neben dem 42-chromosomigen Schlußglied auch ein solches mit konstant 40 Chromosomen gefunden. Hier kam ein Dinkelchromosomenpaar in Wegfall. Diese 40zählige Form ist auch vegetativ gut charakterisiert: sie zeichnet sich durch Zwergwuchs aus. Durch Kreuzung von Einkorn- mit Emmerformen (monococcum × dicoccum, aegilopoides × dicoccum) erhält man triploide Bastarde mit 21 (= 14 + 7) Chromosomen. Bezeichnend ist nun, daß hier nur ausnahmsweise jedes Einkornchromosom einen Emmerpartner findet; die Affinität ist hier merklich geringer. Die Zahl der bivalenten Paare schwankt hier bei der heterotypischen Teilung zwischen 4 und 7, die der univalenten Chromosomen entsprechend zwischen 13 und 7. Sowohl bei der hetero- wie bei der homoeotypischen Teilung ergeben sich mannigfache Unregelmäßigkeiten, die wohl der Anlaß für die geringe Fertilität solcher Bastarde sind. Das tritt in noch stärkerem Maße bei der Kreuzung zwischen Triticum vulgare (21 Chr.) und Secale (7 Chr.) hervor. Es entstehen hier tetraploide Bastarde mit 28 (= 21 + 7) Chromosomen. Die Affinität ist hier aber im Einklang damit, daß es sich um einen *Gattungs*bastard handelt, so gering, daß hier bei der heterotypischen Teilung nur o—3 bivalente Chromosomenpaare entstehen, die große Mehrzahl der Chromosomen bleibt ungepaart und die beiden Teilungsschritte verlaufen sehr unregelmäßig. Durch Chromosome, die den rechten Weg nicht eingeschlagen haben, werden oft überzählige Mikrosporen gebildet. An die Schilderung der tatsächlichen Befunde knüpft KIHARA sehr interessante theoretische Erörterungen über den Zusammenhang zwischen der Wandlung der Chromosomensätze und der Artbildung an.

Über die Chromosomenzahl von Secale cereale. Es wurde im vorhergehenden Referat schon angedeutet, daß der Roggen (Secale) hinsichtlich seiner Chromosomenzahl mitunter aus dem für die Getreidearten üblichen Rahmen herausfällt. Neben Individuen mit 7 Chromosomen treten vereinzelt solche mit 8 auf. Nach der Vermutung von KIHARA kommt dieser Zustand durch Fragmentierung eines der 7 Chromosome zustande. Einem Schüler von KIHARA, K. GOTOH, gelang es, diese Vermutung zu bestätigen (Bot. mag. Tokio **38**. 1924). GOTOH unterzog die Kernteilungsfiguren von 7- und 8zähligen Formen einer eingehenden Untersuchung, die zu dem Ergebnis führte, daß 2 von den 8 Chromosomen sich durch geringere Länge auszeichnen. Ihre addierte Länge entspricht genau derjenigen eines normalen Secalechromosoms. Infolgedessen gelangt man auch, wofern man die Gesamtlänge der beiden Chromosomengarnituren errechnet, zu genau denselben Zahlenwerten. Das sind Beobachtungen, die keineswegs isoliert stehen. Durch vergleichende Messungen hat KUWADA bei Zuckermaisrassen entsprechende Verhältnisse aufgedeckt (1915). Angaben über Chromosomenfragmentierung bei Funkia finden sich schon bei STRASBURGER. Diese Vorgänge haben eine besondere Bedeutung deshalb, weil sie die *kleineren* (also nicht garniturenweisen) Schwankungen der Chromosomenzahlen, wie sie innerhalb mancher Gattungen nachweisbar sind, dem Verständnis näherbringen. So werden für Crepis (Pippau)-Arten mit 3, 4, 5 usw., für Lactuca solche mit 5, 7, 8 und 9 Chromosomen namhaft gemacht. Ob hierbei Chromosomenzerfall, Chromosomenverschmelzung oder eine durch Bastardierung bedingte Störung des normalen Chromosomenmechanismus vorliegt, muß von Fall zu Fall entschieden werden. STARK.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.